UNIVERSITÉ DE BESANÇON — FACULTÉ DES SCIENCES

N° d'Ordre 5

THÈSES

présentées
à la Faculté des Sciences de l'Université de Besançon
pour obtenir
le grade d'Ingénieur-Docteur

par

Jean CORE
INGÉNIEUR-CHIMISTE
de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse

1re Thèse : Cyanoéthylation de quelques alcools et phénols. Dérivés des cyanoéthyléthers.

2me Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 31 Mai 1957 devant la Commission d'Examen :

Président M. A. JULLIEN

Examinateurs M. R. PERROT
M. R. JACQUEMAIN

UNIVERSITÉ DE BESANÇON FACULTÉ DES SCIENCES

N° d'Ordre 5

THÈSES

présentées
à la Faculté des Sciences de l'Université de Besançon
pour obtenir
le grade d'Ingénieur-Docteur

par

Jean CORE
INGÉNIEUR - CHIMISTE
de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse

BIBLIOTHÈQUE

1re Thèse : Cyanoéthylation de quelques alcools et phénols. Dérivés des cyanoéthyléthers.

2me Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 31 Mai 1957 devant la Commission d'Examen :

Président *M. A. JULLIEN*

Examinateurs *M. R. PERROT*
M. R. JACQUEMAIN

2712/63

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE BESANCON

Doyen Honoraire

M. L. GLANGEAUD

Professeurs Honoraires

MM. JOANNIS
TOURNEUX
TRILLAT
VUILLEMIN

Maître de Conférences Honoraire

M. GRANIER

Doyen

M.	CHATELET	O.A.	Professeur de Calcul différentiel et intégral

Assesseur

M.	MESNAGE	O.I.	Professeur de Chronométrie

Professeurs

MM.	BAILLAUD	L.H. - O.I.	Astronomie
	DREYFUSS	O.A.	Géologie et Minéralogie
	DUFFIEUX	O.I. - M.A.	Physique
	JACQUEMAIN	L.H. - O.I. - C.G.	Chimie appliquée
	JULLIEN	O.L.H. - C.G. - M.M. - O.I.	Zoologie
	PERROT	O.I.	Chimie générale
	THIRY		Mécanique Rationnelle
	TRONCHET	O.I.	Botanique

Professeurs sans chaire

MM.	CROISOT		Mathématiques
	QUANTIN	O.A.	Botanique
	THEOBALD	L.H. - O.A.	Géologie

Maîtres de conférences

MM.	CHALEAT	Chronométrie
	UEBERSFELD	Physique
Melle	du MARACHE	Physique

Secrétaire

M. ROUQUAIROL

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur J. LICHTENBERGER, au Laboratoire de Chimie Organique Générale de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

Qu'il me soit permis, au seuil de cet exposé, de témoigner à mon Maître ma respectueuse et profonde reconnaissance pour la grande sollicitude et la constante bienveillance avec lesquelles il n'a cessé de me conseiller.

Mon respectueux hommage va aussi à tous mes anciens Professeurs de l'Ecole de Chimie, pour leur précieux enseignement et les conseils qu'ils n'ont cessé de me prodiguer.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à la SOCIETE d'ELECTROCHIMIE, d'ELECTROMETALLURGIE et des ACIERIES ELECTRIQUES d'UGINE, dont l'appui matériel a rendu possible cette étude, et particulièrement à Monsieur Ch. LONG, pour le bienveillant intérêt qu'il m'a constamment témoigné.

Je remercie enfin Messieurs les Professeurs PERROT, JACQUEMAIN et JULLIEN, de l'Université de Besançon, qui ont bien voulu examiner ce travail.

o o
o

INTRODUCTION

Le nitrile de l'acide acrylique, découvert en 1893 par MOUREU, est resté longtemps une pure curiosité de laboratoire. Depuis une vingtaine d'années, ce produit a acquis une importance énorme, tant par les tonnages fabriqués que par le nombre de synthèses dont il est actuellement le point de départ.

Un exposé complet de la nature et des propriétés du nitrile acrylique n'est plus à faire. On pratique actuellement, sur ce produit, diverses réactions, parmi lesquelles nous pouvons distinguer :

1 - Les réactions du groupement -CN permettant le passage aux différents dérivés de la série acrylique.

2 - Les réactions de la double liaison, les plus nombreuses et les plus variées.

Ces dernières peuvent être partagées en :

a) Réactions de polymérisation ou de copolymérisation, typiquement radicales.

b) Réactions d'addition de caractère essentiellement cryptoionique.

C'est, parmi ces réactions d'addition, que se situent les réactions dites de "cyanoéthylation", mettant en jeu un réactif possédant un hydrogène labile, et le nitrile acrylique, et conduisant à une molécule contenant le reste cyanoéthyl ($-CH_2-CH_2-CN$) :

$$R - H \text{ (labile)} + CH_2 = CH-CN \longrightarrow R-CH_2-CH_2-CN$$

La réactivité de la molécule de nitrile acrylique est dominée par la conjugaison de la double liaison éthylénique et de la triple liaison $-C \equiv N$. Il en résulte la mésomérie suivante :

$$CH_2 = CH-C \equiv N| \longleftrightarrow {}^{(+)}CH_2 = CH = C = N^{(-)}$$

Le carbone terminal positif est sensible à l'attaque d'un réactif nucléophile, tel que $R-O^{(-)}$, $R-NH^{(-)}$, $R-CO-\overset{(-)}{C}H-R$, etc... en présence de catalyseurs appropriés.

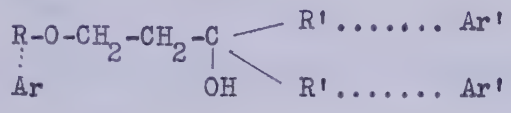
L'ensemble des réactions exposées dans ce travail est basée sur la cyanoéthylation d'une catégorie de produits à hydrogène labile, les produits hydroxylés, alcools et phénols.

De très nombreux représentants de ces deux séries ont déjà été additionnés. Néanmoins, la cyanoéthylation de quelques alcools ne paraît pas décrite. Nous l'avons réalisée. Les cyanoéthyléthers obtenus nous ont servi de points de départ pour la préparation de quelques dérivés non encore décrits.

Du côté des produits phénoliques, la cyanoéthylation a été moins largement développée. Nous nous sommes donc proposés de compléter nos connaissances dans ce domaine en réalisant l'addition de divers phénols et la prépa-

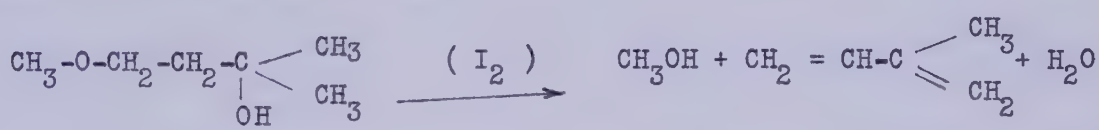
ration, par hydrolyse, de quelques acides β aryloxy-propioniques. Nos additions ont porté sur les crésols, les différents xylénols, les nitro-phénols, les hydroxy-benzaldéhydes, les amino-phénols. Ces acides conduisent, par bromuration directe, à des dérivés substitués au noyau par des atomes de brome.

Enfin, la cyanoéthylation des dérivés hydroxylés suivie de l'alcoolyse des nitriles, nous a permis de décrire quelques représentants d'une famille de produits peu connus, les monoéthers de diols β primaires-tertiaires, issus de la réaction de magnésiens divers sur les β alcoxy- et β aryloxy-propionates d'alcoyle.



L'action de l'acide chlorhydrique gazeux permet, sur les dérivés aliphatiques, de substituer un chlore au groupe -OH. Cette réaction amène la polymérisation dans le cas des diphénylcarbinols.

L'étude de ces alcools-éthers nous a montré, en outre, leur tendance à la décomposition, en présence de catalyseurs de déshydratation, conduisant à l'hydrocarbure de base :



Etant donné la nature très diverse des différentes parties de ce travail, nous avons adopté, pour sa présentation, le plan suivant :

Première partie : cyanoéthylation d'alcools aliphatiques.

Chapitre 1 : bibliographie. Addition de quelques alcools.

Chapitre 2 : Réactions de transformation des nitriles obtenus.

- Hydrolyse
- Alcoolyse
- Réduction
- Estérification des acides
- Passage aux chlorures d'acides et aux amides
- Réduction des chlorures d'acides.

Deuxième partie : Cyanoéthylation des phénols.

Chapitre 1 : Bibliographie. Addition de produits phénoliques divers.

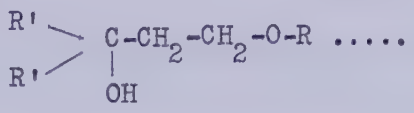
Chapitre 2 : Acides β aryloxy-propioniques.

Chapitre 3 : Dérivés bromés des acides β (diméthyl-phénoxy-propioniques)

Troisième partie : Etude des mono-éthers de diols β primaires-tertiaires.

Chapitre 1 : Préparation et essais de caractérisation.

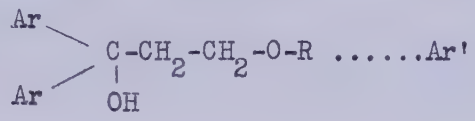
Chapitre 2 : Propriétés chimiques des mono-éthers de série aliphatique :



Action de l'acide chlorhydrique gazeux.

Essais de déshydratation.

Chapitre 3 : Propriétés des éthers de série aromatique.



PREMIERE PARTIE

Alcoxy-propionitriles et dérivés

Chapitre 1 : Cyanoéthylation d'alcools aliphatiques.

BIBLIOGRAPHIE :

La réaction d'addition qui a lieu avec la plupart des alcools et des phénols s'écrit de la façon suivante :

$$R\text{-}OH + CH_2 = CH\text{-}CN \rightleftharpoons R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN$$

Cette réaction a fait l'objet d'une littérature abondante, et le nombre des composés obtenus (cyanoéthyléthers), est considérable. BRUSON (1), dans une étude générale de 1949, établit une liste déjà longue de ces composés. Un exposé complet de la question sortant des limites du présent travail, en raison de son ampleur, et étant donné l'existence de cette importante bibliographie, nous nous bornerons à faire un rapide exposé du développement de la cyanoéthylation jusqu'en 1949, puis à le compléter par une bibliographie concernant les apports des années suivantes.

a) Historique : (antérieurement à 1949)

Quelques-uns des cyanoéthyléthers en question, et surtout les acides ou esters dérivés, étaient connus depuis longtemps, mais avaient été obtenus par des voies autres que la réaction de cyanoéthylation qui n'apparaît dans la littérature qu'en 1936, avec un brevet français de I.G. Farbenindustrie (2), signalant l'addition du butanol sur le nitrile acrylique, à 40°C en présence de 0,4 % de sodium. En 1939, un brevet français de même origine (3), étend cette réaction à l'eau et à des produits polyhydroxylés, tels que l'alcool polyvinylique et la cellulose. Ce n'est que depuis 1942 que cette réaction s'est vraiment généralisée à l'ensemble des alcools de toutes les séries.

Cette année là, en effet, un brevet américain (4) généralise la possibilité d'obtention de nitriles éthers par addition d'un alcool aliphatique avec un nitrile non saturé contenant le groupe $>C=C\text{-}CN$, en présence d'un catalyseur alcalin. La même année, BRUSON , dans trois brevets américains importants publie une longue liste de cyanoéthyléthers obtenus à partir d'alcools aliphatiques saturés, alicycliques (6), non saturés (5), d'alcools-éthers (7).

On trouve ensuite quelques dérivés d'addition de l'amidon (8), de l'eau, des diols et polyols (9) par BRUSON et RIENER : ces derniers énoncent à ce propos une méthode générale de préparation des cyanoéthyléthers de polyols en présence de soude à 40 % ou de méthylate de sodium en poudre.

C'est alors que la réaction d'addition de l'alcool éthylique est interprétée par KOELSCH (10), qui l'assimile à une réaction de type Michaël.

L'année suivante apparaissent de nouveaux brevets. TREPPENHAUER et ses collaborateurs généralisent l'addition des composés polyhydroxylés comprenant au moins deux groupes hydroxy- avec au moins deux molécules de nitrile $\alpha\ \beta$ non saturé, en présence de catalyseur alcalin. Les produits de réaction peuvent être réduits ensuite par des méthodes classiques (II). Ces auteurs additionnent l'éthylène cyanhydrine en présence de sodium ou de soude (12). Cette dernière réaction peut aussi avoir lieu en présence de cyanure de sodium, selon HANSLEY (13). CLIFFORD et LICHTY préconisent aussi l'emploi des amines tertiaires comme catalyseurs (14). D'autres brevets mentionnent l'addition de la cellulose (15), d'alcool polyvinylique (16), de triéthanolamine (17).

En 1945, simultanément à quelques brevets (obtention de cyanoéthyléthers de cellulose par HOUTZ (18) et de chlorhydrine du glycol par HOPFF (19) , apparaît la description des éthers cyanoéthylés des alcools aliphatiques simples et leur réduction par l'hydrogène (UTERMOHLEN) (20), ainsi que les procédés généraux d'obtention de ces cyanoéthyléthers par Mac GREGOR et PUGH (21).

Ensuite, quelques brevets viennent encore s'ajouter à cette liste : cyanoéthylation de nombreux diols par BRUSON (22), ou Polyols par CARPENTER (23), des monoéthers allyliques ou furfuryliques du glycol (24).

Selon BRUSON (22), ces produits d'addition des diols peuvent avoir un intérêt comme intermédiaires en synthèse, en différents domaines, matières plastiques, produits pharmaceutiques, insecticides ...

La méthode est encore appliquée au pentane diol 1-4 (25), au 2-mercaptoéthanol et au thiodiéthylèneglycol (26), au xanthate de cellulose, à la viscose (27) et aux alcools fluorés $F-(CH_2)_n-OH$ (28).

De nombreux produits nouvellement cyanoéthylés viennent s'ajouter à la liste qu'avait dressée BRUSON en 1949. La cyanoéthylation des alcools se trouve à nouveau résumée dans une brochure bibliographique de Am. Cyanamid Co. concernant le nitrile acrylique (29), ses propriétés et son utilisation.

b) Postérieurement à 1949 :

En classant par série les alcools additionnés depuis 1949, nous relevons les acquisitions ci-après :

- Alcools aliphatiques :

Ici, peu de produits viennent s'ajouter à la liste déjà longue de BRUSON (1). Signalons tout d'abord la création de carboacides fluorés par cyanoéthylation d'alcools fluorés (30) :

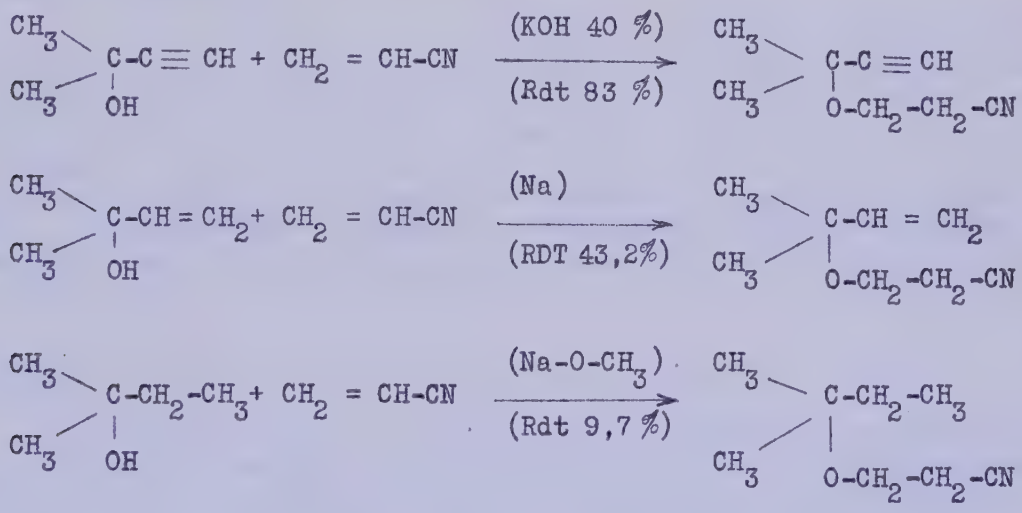
$$F-CH_2-CH_2-CN + CH_2 = CH-CN \xrightarrow{(KOH)} F-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-\underset{\vdots}{\underset{COOH}{CN}}$$

Cette réaction, comme toutes celles qui l'ont précédée, s'effectue en présence de l'un des catalyseurs classiques de la cyanoéthylation, qui sont, surtout, les métaux alcalins ou leurs hydroxydes, alcoolates, amidures ou cyanures.

En 1952, SCHMIDDLE et MANSFIELD préconisent l'emploi de catalyseurs d'un nouveau genre, les résines échangeuses d'anions, faiblement ou fortement basiques, utilisables pour catalyser d'autres réactions telles que la formation de cyanhydrines, la condensation benzoïnique, etc... L'addition de l'acrylonitrile à l'eau, l'éthanol, le cyclohexanol ou l'éthylène glycol se fait ici avec de bons rendements (91 % pour l'éthanol) (31).

Des catalyseurs analogues, des résines de type ammonium quaternaire, sont utilisés par ASTLE et ETHERINGTON (32), dans la cyanoéthylation des alcools méthylique, éthylique, isopropylique, butylique, allylique, benzylique et furfurylique, le méthylcellosolve et le glycol. Ces auteurs confirment la non réactivité de l'alcool butylique tertiaire déjà constatée dans le cas des catalyseurs courants (1).

Cette réactivité, très faible, des alcools tertiaires, se trouve toutefois considérablement augmentée lorsque le groupe hydroxyle est voisin d'une double ou d'une triple liaison. BRUSON en fait déjà la remarque (1), à propos du méthyl-2-butyne-3-ol 2. Ce fait est confirmé, en 1954, par NAZAROV et SCHVEKHGEIMER (33), qui effectuent parallèlement l'addition des méthyl-2-butanol-2, méthyl-2-butène-3-ol-2, et méthyl-2-butyne-3-ol-2, en présence de différents catalyseurs avec les rendements suivants :



Le premier de ces nitriles est transformé en cétone par hydratation de la triple liaison en présence de sels mercuriques.

Ces trois nitriles sont hydrogénés catalytiquement avec de bons rendements en amine primaire correspondante. Nous trouvons ici indiquée également l'addition du méthyl-2-hexyne-3-ène-5-ol-2 et du méthyl-2-hexanol-2 :

- <u>Diols</u> :

L'addition de nombreux diols non saturés est décrite en 1953; la réduction des dicyanoéthyléthers obtenus les transforme en diamines (34).

Par ailleurs (33), le butyne diol 1,4 fournit un mélange de mono- et diéther. Les nitriles sont réduits, comme ci-devant, en amine et diamine.

Les produits dicyanoéthylés de l'éthylène glycol, du 1,3 butylène glycol, du 1,4 butylène glycol, du diéthylène glycol et de l'éthylène cyanhydrine sont préparés, réduits, alcoolysés et hydrolysés par NAZAROV et ses collaborateurs (36).

Ces additions sont conduites en employant généralement deux molécules d'acrylonitrile pour une mole de diol. Avec un défaut d'acrylonitrile par rapport au diol engagé, on aboutit à des cyanoéthyléthers conservant encore une fonction alcool qui peut être estérifiée par des acides ou leurs dérivés. On a alors des cyanoéthyléthers esters (35).

- Alcools cycliques :

Les travaux importants de NAZAROV dans ce domaine se poursuivent, dans cette série, par la description, en 1954, de l'addition, en présence de potasse, du cyclohexanol et des 2 et 3-monométhyl-cyclohexanols (37).

- Esters hydroxylés :

Selon BRUSON (1), ces produits ne s'additionneraient pas sur l'acrylonitrile; par la suite, il semble que certains d'entre eux réagissent cependant. En effet, en 1952, un brevet (38) mentionne la possibilité d'obtention d'un produit d'addition du lactate de butyle. Celui-ci, en présence de sodium, à 40-50°, donne, après 12 heures, 40 % de l'éther correspondant. L'ester méthylique a été engagé dans la même réaction. Les catalyseurs possibles sont le sodium, l'hydrure ou l'amidure de sodium, et les hydroxydes d'ammonium quaternaires. Ce brevet a été suivi d'une publication concernant les mêmes esters lactiques (39).

- Polyols :

Pour être complet, ajoutons que le domaine de la cellulose et des produits dérivés continue d'être étudié sur ce plan. On prépare ainsi des cyanoéthyléthers de cellulose à différents degrés de cyanoéthylation (40) et (41). On a aussi additionné à nouveau l'alcool polyvinylique (42), l'amidon et la viscose (43).

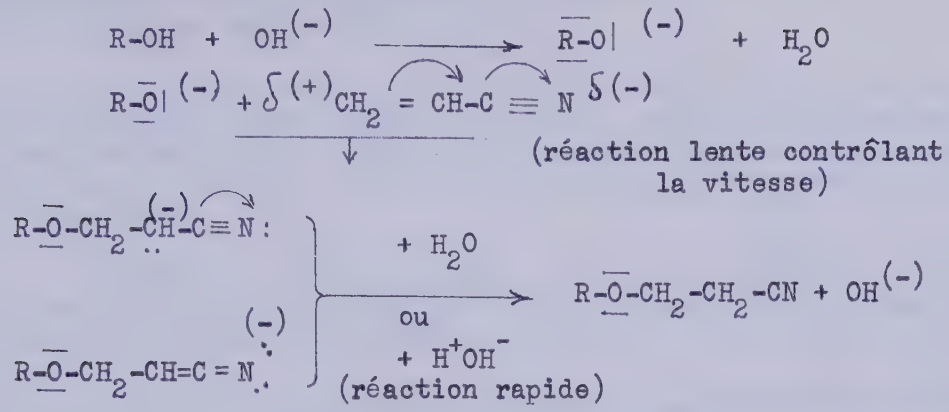
PARTIE THEORIQUE :

Nous avons vu que la réaction de cyanoéthylation des dérivés hydroxylés se déroulait selon le schéma :

$$R\text{-}OH + CH_2 = CH\text{-}CN \longrightarrow R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN$$

et qu'elle était catalysée par les ions OH^-; c'est apparemment un cas particulier de la réaction de Michaël, et l'on peut en représenter, comme suit,

le mécanisme, initié par l'attaque d'un anion :



Il apparaît donc que cette réaction marchera d'autant mieux que l'anion $R-O^-$ est plus stable ou plus soluble dans le milieu. Par ailleurs, en raison de la réversibilité de la réaction globale, il sera prudent d'éliminer le catalyseur alcalin avant distillation.

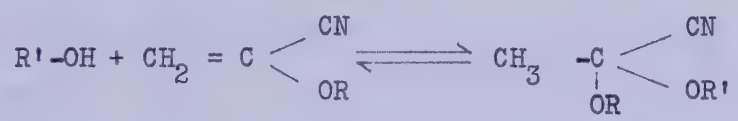
Il est intéressant, d'autre part, de rappeler que le méthacrylonitrile et le crotonitrile sont beaucoup moins actifs et n'additionnent qu'avec de mauvais rendements les dérivés hydroxylés (BRUSON (1) et BIEBER (44).

D'autre part, tout récemment, NORMANT et CUVIGNY (54), ont montré que les nitriles de forme

$CH_2 = C(CN)(OR)$ additionnent plus difficilement les alcools en raison de l'antagonisme des deux systèmes :

$>C=\dot{C}-$ (O-) et $>C=C-CN$

et que, dans ce cas, le reste hydroxyle de l'alcool R-OH qui s'additionne, se porte sur le carbone voisin du -CN.



L'étude de la littérature nous montre également que l'équilibre est favorable dans le cas des alcools primaires très réactifs, mais que les alcools secondaires s'additionnent déjà moins bien et que les alcools tertiaires ne réagissent que faiblement.

Il est certain qu'un nombre considérable d'alcools ou de polyols ont déjà été additionnés; quelques-uns de ceux dont l'addition ne paraît pas avoir été signalée ont cependant retenu notre attention :

l'alcool propargylique, le butène diol 1,4, le méthyl-2-pentanol-4, et le triméthyl-3,3,5-cyclohexanol; les deux premiers en ce qu'ils sont devenus industriels depuis l'apparition des synthèses du type Reppe, les deux derniers également en raison de leur présence sur le marché (produits respectifs de

l'hydrogénation de l'oxyde de mésytile ou de l'isophorone). L'addition de ces deux produits ne présente pas de difficulté particulière et se caractérise toujours par une exothermicité notoire.

Il s'agit, comme dans toutes les réactions de cyanoéthylation, de trouver, parmi les catalyseurs appropriés, celui d'entre eux qui donne le meilleur rendement, la température et la durée de réaction. Ces trois facteurs, dans le cas des alcools sont bien définis, et se trouvent souvent d'un produit à un autre.

Comme nous le disions plus haut, les catalyseurs courants sont, soit des métaux alcalins, ou leurs hydrures, hydroxydes ou cyanures, soit le Triton B (hydroxyde de benzyl triméthylammonium).

En ce qui concerne les alcools aliphatiques, Mac GREGOR et PUGH (21) ont classé l'emploi des catalyseurs suivants :

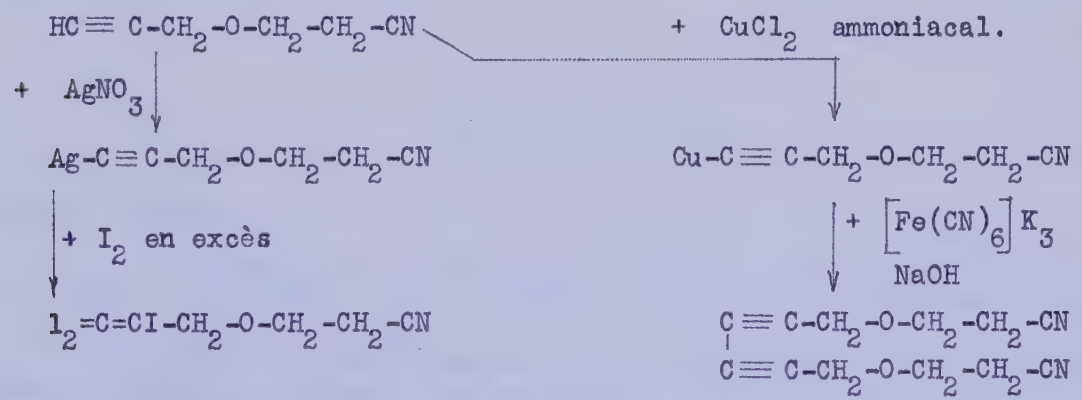
a) Catalyse par une solution de soude à 2 %.

b) Dissolution de 5 % de potasse dans l'alcool à étudier.

c) Emploi du sodium dissous à raison de 0,05 % dans l'alcool.

Les deux premières méthodes sont recommandables pour les alcools ayant moins de cinq carbones. La troisième est employée pour ces mêmes alcools mais est utilisable avec succès dans le cas des alcools plus élevés. Nous avons appliqué l'un ou l'autre de ces procédés avec quelques variantes dans le mode opératoire, aux produits examinés.

L'alcool propargylique donne facilement le β (propynyloxy-) propionitrile, en catalysant par la potasse (rendement moyen 87,1 %). Le produit de réaction montre toutes les réactions d'un acétylénique vrai. Nous décrirons ici, comme produits de caractérisation solides de ce nitrile liquide, ses dérivés cuivreux et triiodé, le premier conduisant, par action du ferrocyanure de potassium en milieu alcalin, au produit de doublement de la molécule, difficilement purifiable :



Le méthyl-2-pentanol-4 donne des rendements moins élevés. Ceci provient sans doute de son caractère d'alcool secondaire. La spécificité du catalyseur est encore démontrée ici, en comparant deux cas d'addition de cet alcool.

catalyseur	température	durée	rendement
KOH	20 - 30°	6 h	22,6 %
Na	20 - 30°	6 h	80-85 %

Le nitrile obtenu ici est le β (méthyl-2-pentoxy-4) -propionitrile.

- Le cas du triméthylcyclohexanol est à rapprocher de ses homologues inférieurs. Le cyclohexanol a été additionné depuis longtemps(2 , 6). Les travaux récents de NAZAROV (37) précisent les conditions. Il emploie la soude à 40 % dans l'addition du cyclohexanol et de ses dérivés monométhylés en 2 et 3.

Le diméthyl-3,5-cyclohexanol avait déjà été engagé par UTERMOHLEN (20), dans le but d'une réduction ultérieure de l'éther-nitrile en amine. La réaction se déroulait à 75° en présence de méthylate de sodium et le rendement était de 51 %. Nos essais sur le triméthyl-3,3,5-cyclohexanol montrent que ce produit est plus réactif, puisque, dans les meilleures conditions, nos rendements ont été de l'ordre de 67 %. (Catalyseur : méthylate de sodium).

- Le butène diol 1,4 nous a donné le dérivé dicyanoéthylé avec des rendements variant entre 80 et 91,7 % en appliquant une méthode analogue à celle de NAZAROV (36). Le catalyseur était la potasse.

Nous décrirons aussi l'addition du méthyl-2-pentane diol 2,4, déjà connue et conduisant au β (méthyl-2-hydroxy-2-pentoxy-4) -propionitrile, bouillant, selon un brevet de BRUSON de 1946 (22) à 110-120° (1-2 mm Hg).

Nous l'avons repréparé dans le but d'examiner son comportement dans quelques réactions, telles que la réduction. Le méthylate de sodium est ici encore employé comme catalyseur.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits engagés

L'acrylonitrile utilisé est le produit commercial stabilisé que l'on sèche et redistille avant l'emploi. On conserve la fraction E = 75-77°.

Les alcools sont également les produits commerciaux. Le rendement étant en général fonction de la pureté des réactifs, chaque produit est rectifié avant l'emploi, en contrôlant ses caractéristiques physiques (indice de réfraction, densité).

Appareillage :

Les réactions sont effectuées dans un ballon à quatre tubulures muni

d'un agitateur à soupape de mercure, d'un réfrigérant ascendant, d'un thermomètre et d'une ampoule à robinet destinée au coulage du nitrile acrylique dans l'alcool engagé contenant le catalyseur.

Préparation du β (propynyloxy)-propionitrile

$$HC \equiv C\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN$$

53 gr. (1 mole) d'acrylonitrile sont coulés lentement, sous bonne agitation, dans une solution de 2,6 gr de potasse dans 56 gr (1 mole) d'alcool propargylique (E_{740} = 112-113°). La température s'élève bientôt et l'addition est poursuivie goutte à goutte en agitant énergiquement de façon à garder une température inférieure à 30°. Un refroidissement extérieur est nécessaire si la réaction devient trop vive. On agite encore trois heures à température ordinaire après l'introduction de la totalité du nitrile, et laisse reposer une nuit.

Après neutralisation par l'acide chlorhydrique dilué, le milieu contient souvent du chlorure de potassium précipité et de l'acrylonitrile polymérisé insolubles; ces produits sont filtrés et l'eau de neutralisation décantée, le cas échéant. L'éther brut, séché sur sulfate de potassium calciné, est ensuite fractionné sous pression réduite.

Distillation : sous 15 mm Hg.

28 gr de tête	E = 107-109°
65 gr de liquide incolore	E = 109-109°5
6 gr de queue	E = 109°5-111°
5 gr de résidu noirâtre.	

Les trois fractions distillées représentent 91 % du rendement théorique en cyanoéthyléther.

Les 34 gr de produit de tête et de queue redistillés, donnent encore 30 gr de produit pur E_{17} = 110°.

Poids total obtenu : 95 gr de β (propynyloxy)-propionitrile, soit un rendement de 87,1 %.

Caractéristiques du produit et analyse :

E_{15} = 109-109,5°

$n_D^{19,6}$ = 1,4457

d_4^{20} = 0,9921

R_M calculée = 29,37

R_M trouvée = 29,28

Analyse élémentaire :

	C %	H %	N %
trouvé	65,7	6,8	13,0
calculé pour C_6H_7ON	66,1	6,42	12,85

Le produit présente toutes les réactions des composés acétyléniques vrais :

- précipité argentique blanc.
- précipité blanc avec les sels mercuriques.
- précipité d'un composé cuivreux jaune vif, au contact d'une solution de chlorure cuivreux ammoniacal.

Préparation du dérivé cuivreux :

$$Cu\text{-}C \equiv C\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN$$

32,7 g. de chlorure cuivreux sont dissous dans 1,5 l. d'ammoniaque diluée. Du sulfate d'hydroxylamine est ajouté peu à peu à la solution cuivreuse partiellement oxydée, jusqu'à décoloration. La solution, stabilisée par un léger excès de réducteur, est additionnée sous bonne agitation, du β propynyloxy- propionitrile (30 gr.) en solution alcoolique (pour faciliter la dispersion). Un précipité jaune apparaît, que l'on filtre après quelque temps d'agitation. La masse volumineuse de ce dérivé cuivreux est lavée à l'ammoniaque diluée pour le débarrasser du chlorure cuivreux en excès, puis par de l'eau, jusqu'à élimination complète de l'ammoniaque. Traité par l'alcool, puis par l'éther, il est ensuite séché rapidement à l'air sur un matériau poreux, puis dosé.

Rendement ..... 45 gr. environ, soit 94 %

Teneur en azote trouvée ... : 8,48 %
théorique : 8,15 %

Teneur en cuivre trouvée ... : 37,1 %
théorique : 37,0 %

Il semble, d'après ces résultats, que le dérivé cuivreux ait une formule bien définie. C'est un solide jaune clair qui déflagre à 185° (au bloc Maquenne) en laissant, après combustion, une masse boursouflée de CuO.

Doublement de la molécule par oxydation :

Essai de préparation du bis (β cyanoéthoxy-) 1,6-hexadiyne 2,4 :

$$\begin{matrix} C \equiv C\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN \\ | \\ c \equiv C\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN \end{matrix}$$

A une solution de 200 gr. (0,608 mole) de ferricyanure de potassium dans 1,5 l. d'eau sont ajoutés 10 cc de soude à 30 %, puis 22 gr. (0,128 mole) de dérivé cuivreux précédent finement pulvérisé. Celui-ci brunit immédiatement en surface. On ajoute 100 cc d'éther et secoue pendant douze heures. Après décantation, la couche éthérée est isolée, séchée, une nuit sur $CaCl_2$, puis passée au noir animal et évaporée sous pression réduite. Il reste un liquide jaunâtre, limpide, que l'on ne peut distiller, même sous vide très poussé (la décomposition survient vers 300° sous 0,2 mm avant que le liquide ait distillé). Le produit ne cristallise pas non plus. Nous devons donc nous limiter à le purifier par passage au noir animal et séchage prolongé. La

réaction ne peut d'ailleurs aboutir qu'à la formation du diacétylénique. Le produit n'est plus un acétylénique vrai puisqu'il ne précipite plus le chlorure cuivreux ammoniacal.

Poids de produit : 75 gr.

Soit un rendement de 60 %

Caractéristiques :

n_D^{20} = 1,4680 R_M observée = 58,67

d_4^{20} = 1,0236 calculée = 56,57

Teneur en azote trouvée : 13,05 %
calculée : 12,96 %

La forte exaltation de la réfraction moléculaire que nous remarquons ici n'est pas anormale. Elle correspond assez bien à un produit comportant deux triples liaisons conjuguées. La même remarque était faite par GRARD (55) à propos du produit obtenu dans l'action du ferricyanure sur le dérivé cuivreux de l'acétal propargylique.

Préparation du dérivé triiodé :

$$I_2{=}C{=}CI{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}CN$$

Par addition de 0,05 mole de β propynyloxy-propionitrile à un léger excès molaire de nitrate d'argent en solution diluée faiblement ammoniacale, on obtient un précipité blanc, mal cristallisé, qui, filtré, se présente sous la forme d'une masse collante, blanchâtre, brunissant à l'air. Ce dérivé argentique, instable, est immédiatement mis en suspension dans une solution aqueuse d'iodure de potassium contenant 0,2 atome d'iode. Le mélange est chauffé en agitant pendant une heure à 90°. Après refroidissement, l'excès d'iode est décoloré par une solution de thiosulfate et le mélange est extrait à l'éther. L'extrait éthéré, séché sur chlorure de calcium, est ensuite évaporé. Il laisse déposer une pâte grisâtre, de laquelle, par recristallisation dans l'alcool à 96°, nous pouvons isoler 7 gr. de dérivé iodé, auquel l'analyse permet de donner la formule écrite ci-dessus :

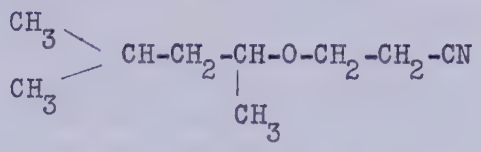
Teneur en azote trouvée : 2,96 %
calculée : 2,86 %

Teneur en iode trouvée : 78,52 %
calculée : 78,55 %

Point de fusion : 56-57°

GRARD (55) obtenait, dans les mêmes conditions, le dérivé triiodé de l'acétal propargylique.

Préparation du β (méthyl-2-pentoxy-4)-propionitrile



53 gr. d'acrylonitrile (1 mole), sont introduits avec précaution, en agitant, dans une solution de 100 mg. de sodium dans 102gr. (1 mole) de méthyl-2-pentanol-4 (E = 129,5-130° sous 742 mm Hg; n_D^{17} = 1,412).

La réaction est modérée et dégage une quantité de chaleur assez faible. Le mélange est agité pendant quatre heures à température ordinaire et traité de la manière habituelle.

Résultat :

Le meilleur rendement a été 120 gr (83,6 %) de produit liquide incolore distillant à 101,5° sous une pression de 14 mm de mercure.

Caractéristiques :

n_D^{22} = 1,4209

d_4^{23} = 0,8667

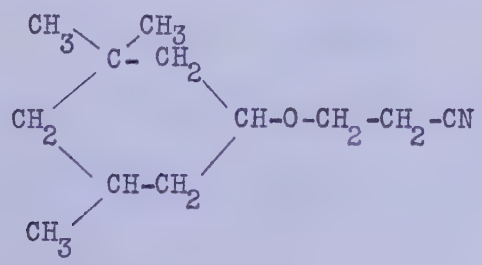
R_M observée : 45,2
calculée : 45,222

Analyse élémentaire :

	C %	H %	N %
% trouvé	69,70	10,88	8,76
% calculé pour $C_9H_{17}ON$	69,70	10,90	9,03

Il s'agit donc bien du β (méthyl-2-pentoxy-4)-propionitrile, liquide, insoluble dans l'eau et possédant une odeur cyanée.

Préparation du β (triméthyl 3,3,5 -cyclohexyloxy) propionitrile :



142 gr. de triméthyl 3,3,5,-cyclohexanol (1 mole) sont maintenus à la température de fusion (50°). On y ajoute enagitant 6 g. de méthylate de sodium. Ensuite, 53 gr. de nitrile acrylique (1 mole) sont coulés lentement dans l'alcool en cessant de chauffer. La présence de l'acrylonitrile et du produit d'addition déjà formé empêche la cristallisation du produit de départ. D'autre part, la réaction est exothermique. La température ne décroît que très lentement. On termine en agitant encore trois heures à température ordinaire.

Le produit brut est traité comme les éthers précédents.

Résultat :

On obtient au fractionnement :

15 g. de triméthylcyclohexanol de départ (7,68 %)

130 g. de produit d'addition brut ..... (66,64 %)

$E_{1,5}$ = 136° - 138°

Caractéristiques du produit pur :

Le produit brut précédent est un liquide assez visqueux que l'on redistille.

$E_{1,5}$ = 133°

$n_D^{21,3}$ = 1,4526 $\qquad$ R_M observée = 56,76 ; calculée = 56,87

$d_4^{21,3}$ = 0,9215

Analyse élémentaire :

	C %	N %	H %
% trouvé	73,95	7,17	10,73
% calculé pour $C_{12}H_{21}ON$	73,84	7,11	10,76

Préparation du bis (β cyanoéthoxy) 1,4-butène :

$$\begin{matrix} CH\text{-}CH_2 \text{ -O-}CH_2\text{-}CH_2\text{-CN} \\ \| \\ CH\text{-}CH_2 \text{ -O-}CH_2\text{-}CH_2\text{-CN} \end{matrix}$$

4 cc. d'une solution de potasse à 40 % sont mélangés à 44 gr. (0,5 mole) de butène diol 1,4. On coule enagitant, dans cette solution 53 gr.

(1 mole) d'acrylonitrile. La température s'élève bientôt spontanément. L'addition est règlée de façon à maintenir le milieu entre 20 et 30°.

Le mélange est neutralisé après trois heures d'agitation à la température ordinaire. On filtre, décante, sèche et distille sous vide poussé.

Résultat :

87 gr. de liquide visqueux jaunâtre, soit 91 % de rendement par rapport à la quantité théorique d'éther.

$$E_{0,2} = 200\text{-}205°$$

Caractéristiques du produit redistillé :

$$E_{0,4} = 204°$$

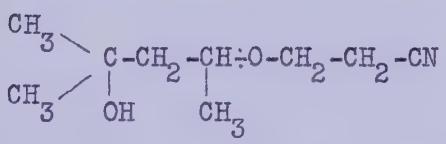
$n_D^{16} = 1,4681$ $\qquad$ R_M trouvée : 51,1 ; calculée : 50,83

$d_4^{16} = 1,0550$

Analyse élémentaire :

	C %	H %	N %
% trouvé	61,95	7,58	14,58
% calculé pour $C_{10}H_{14}O_2N_2$	61,8	7,18	14,44

Préparation du β (méthyl-2-hydroxy-2-pentoxy-4) propionitrile :



53 gr. (1 mole) d'acrylonitrile sont additionnés lentement à 118 g. (1 mole) de méthyl-2-pentanediol 2,4 contenant 2 gr. de méthylate de sodium. La température ne doit pas dépasser 40°. Le mélange réactionnel est traité comme plus haut.

La distillation conduit à l'isolement de 76 gr. (44,4 % de la théorie) d'un liquide visqueux, assez soluble dans l'eau, possédant les caractéristiques suivantes :

n_D^{23} = 1,4401

$d_4^{23,6}$ = 0,9632

R_M observée : 46,23

calculée : 46,75

E_{15} = 144-146°

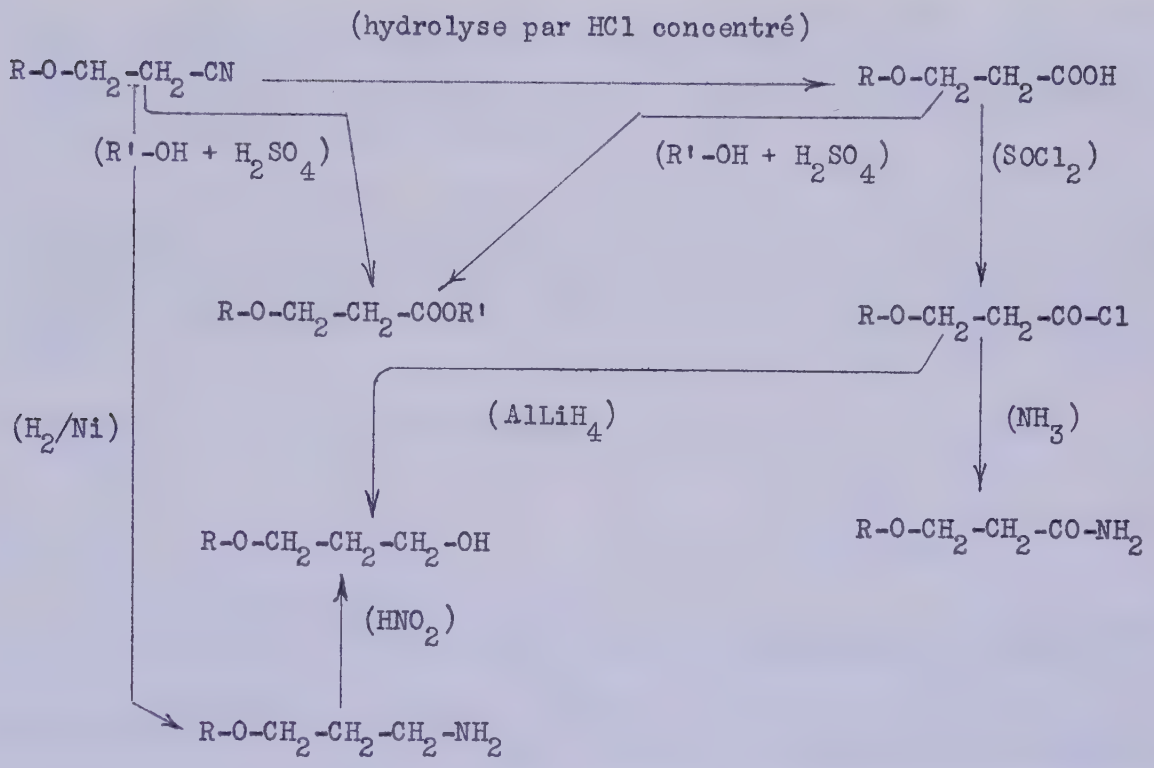
Teneur en azote trouvée : 8,18 %

calculée : 8,18 %

pour $C_9H_{17}O_2N$

Chapitre 2 : Transformations chimiques des cyanoéthyléthers.

L'ensemble de ces transformations est schématisé au Tableau 1 suivant :



avec R = $HC \equiv C-CH_2-$

ou $(CH_3)_2$ =CH-CH_2-CH(CH_3)-

ou triméthyl-3,3,5-cyclohexyl-

- TABLEAU 1 -

BIBLIOGRAPHIE -

La littérature renferme différentes réactions effectuées sur les produits d'addition de produits hydroxylés :

Le passage des β alcoyloxypropionitriles aux acides β alcoyloxypropioniques a été pratiqué tout d'abord par Mac GREGOR (21) pour des produits d'addition d'alcools aliphatiques primaires. En particulier, le β éthoxypropionitrile s'hydrolyse en acide β éthoxypropionique par un excès d'acide chlorhydrique concentré.

Par la suite, différents auteurs utilisent le même agent hydrolysant. Les publications concernant l'hydrolyse sont assez peu nombreuses et concernent surtout des produits de cyanoéthylation d'alcools primaires. BUCKLE et SAUNDERS traitent des cyanoéthyléthers d'alcools fluorés; NAZAROV (36) étudie des produits d'addition de diols.

Les dérivés des acides ont quelquefois été préparés. C'est ainsi que BUCKLE et SAUNDERS (30) préparent le chlorure de l'acide β fluoroéthoxypropionique et l'ester éthylique correspondant, par action, sur l'acide d'alcool et l'acide sulfurique. Le chlorure d'acide est, par ailleurs, traité par un excès de diazométhane. On obtient alors la diazométhylcétone correspondante :

$$F\text{-}(CH_2)_2\text{-}O\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}Cl + CH_2N_2 \longrightarrow F\text{-}(CH_2)_2\text{-}O\text{-}(CH_2)_2\text{-}CON_2 \quad (-HCl)$$

Ce dernier produit, instable, se transpose, en présence d'alcool et d'oxyde d'argent, et conduit au β fluoro éthoxy butyrate d'éthyle.

Ailleurs, les chlorures d'acides β alcoxypropioniques ont servi à la préparation de cétones-éthers par action des dérivés organo-magnésiens :

$$C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}Cl + R\text{-}Mg\text{-}X \longrightarrow C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}R + MgXCl \qquad (66)$$

L'alcoolyse directe des nitriles est assez rarement décrite dans la littérature. En dehors de quelques brevets (56 et 57) elle n'est développée que dans l'un des travaux de NAZAROV (36) concernant les diesters dérivés de dicyanoéthyléthers. Par action de l'alcool et de l'acide sulfurique sur les dinitriles, on a la réaction globale suivante :

$$R(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)_2 + H_2SO_4 + 2\ R'OH + 2\ H_2O \longrightarrow (NH_4)_2\ SO_4 + R{=}(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOR')_2$$

La réduction est la plus étudiée de ces transformations. UTERMOHLEN (20), en 1945, prépare quelques produits d'addition d'alcools simples de série aliphatique et alicyclique et les réduit à l'hydrogène, à 90-100°, sous des pressions variant de 50 à 250 atmosphères. La réduction ainsi opérée

conduit encore de façon appréciable à la formation d'amine secondaire, En hydrogénant en présence d'ammoniac, on supprime cette réaction secondaire et l'amine primaire se forme avec des rendements variant de 50 à 80 %. Ce mode de réduction est utilisé par la suite par BUCKLE et SAUNDERS. Les dinitriles de NAZAROV sont également réduits par cette voie. L'hydrogénation a lieu rapidement à 90-110° sous 80-150 atmosphères, avec des rendements variant de 76 à 80 %.

PARTIE THEORIQUE :

Les réactions que nous avons effectuées à partir de nos cyanoéthyléthers sont successivement :

a) l'hydrolyse.

b) l'alcoolyse.

c) Préparation des dérivés des acides; esters et chlorures d'acides. Passage aux amides à partir des chlorures.

d) réduction des chlorures d'acides en alcools primaires.

e) réduction des nitriles en amines primaires. Action de l'acide nitreux sur les amines, conduisant aux mêmes alcools primaires que la réduction des chlorures d'acides.

a) Hydrolyse des nitriles :

La facilité d'hydrolyse des nitriles dépend de leur poids moléculaire et de leur structure. On peut envisager, à priori, deux procédés hydrolytiques :

- l'un en milieu alcalin :

$$R\text{-}CN + NaOH + H_2O \longrightarrow R\text{-}COONa + NH_3$$

- l'autre en milieu acide :

$$R\text{-}CN + HCl + 2\,H_2O \longrightarrow R\text{-}COOH + NH_4Cl$$

Le premier est peu indiqué dans le cas des cyanoéthyléthers, étant donné la nature même des éthers que nous voulons hydrolyser.

On sait que la réaction d'addition des alcools sur l'acrylonitrile est équilibrée, et que cet équilibre, favorable à la formation de l'éther dans le cas d'un alcool primaire, l'est déjà moins dans le cas d'alcools secondaires. L'hydrolyse ne peut que remettre en cause cette réversibilité. C'est effectivement la remarque que nous avons faite en soumettant par exemple le β (triméthylcyclohexyloxy-) propionitrile à l'action de la soude alcoolique à 10 %. Il se dégage bien de l'ammoniac, mais, à la distillation, nous retrouvons la presque totalité du triméthylcyclohexanol d'origine.

NAZAROV (36) dit n'avoir pas pu employer la soude dans ses hydrolyses, pour la même raison. C'est donc un phénomène général que l'on retrouve d'ailleurs dans la série méthacrylique : BIEBER (44), en effet, fait la même constatation à propos de l'hydrolyse de tels dérivés :

$$R\text{-}OH + CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOCH_3 \rightleftharpoons R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOCH_3$$

Dans la série méthacrylique, la réversibilité semble apparaître aussi en milieu acide. Nous n'avons pas, pour notre part, observé le phénomène de façon appréciable, et nous avons pratiqué l'hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique couramment employé.

Le cas du β (propynyloxy)-propionitrile éther d'alcool primaire, est peu différent des cas simples. L'hydrolyse est rapide et conduit à l'acide attendu avec un bon rendement. La réaction a lieu ici en milieu assez concentré, le nitrile étant en grande partie soluble dans l'agent hydrolysant.

Nos éthers d'alcools secondaires sont nettement plus difficiles à hydrolyser, étant donné leur poids moléculaire plus élevé, et, par suite, leur faible solubilité dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique. Il nous a fallu opérer dans un mélange homogène d'acide chlorhydrique concentré et d'acide acétique pur; l'hydrolyse se trouve ralentie par la grande dilution de l'agent hydrolysant et les rendements sont peu satisfaisants. Le milieu devient d'ailleurs hétérogène, une certaine quantité d'acide formé se séparant en cours d'opération. Les meilleurs rendements sont obtenus en saturant d'acide chlorhydrique la solution chaude du nitrile dans l'acide acétique additionnée d'une quantité d'eau égale environ à cinq fois la quantité d'eau nécessaire à la réaction d'hydrolyse acide. Le milieu est ainsi plus concentré, il faut moins de solvant et la précipitation du chlorure d'ammonium est facilitée. Finalement, les acides β (méthyl-2-pentoxy-4)-propionique et β (triméthyl-3,3,5-cyclohexyloxy)-propionique ont été obtenus avec une pureté et un rendement satisfaisants.

b) Alcoolyse :

L'alcoolyse des nitriles, telle qu'elle est pratiquée par NAZAROV (36) a été étendue, à titre d'exemple, à l'un de nos produits, le β propynyloxy-propionitrile et pour comparaison avec la méthode d'estérification des acides, décrite plus loin. Cette opération d'alcoolyse est avantageuse, l'acide étant toujours plus délicat à isoler. En plus de la suppression de ce stade intermédiaire, le rendement en ester est toujours assez bon. C'est pourquoi nous avons utilisé cette méthode pour préparer, en plus du β propynyloxy-propionate d'alcoyle une série d'alcoxy- ou aryloxy-propionates d'alcoyle; ces esters nous ont eux-mêmes servi à préparer les éthers-alcools tertiaires dont il est question dans la troisième partie. Dans ce but, les méthoxy-, éthoxy-, butoxy-, oxydi-, et phénoxy propionates de méthyle ont été faits.

c) Préparation des esters et des chlorures d'acides :

L'estérification des acides β (méthyl-2-pentoxy-4-)- et β (triméthyl-3,3,5-cyclohexyloxy)-propioniques par l'alcool éthylique et l'acide

sulfurique, fournit les esters correspondants avec des rendements moyens. Nous lui préférons cependant la méthode précédente d'alcoolyse des nitriles.

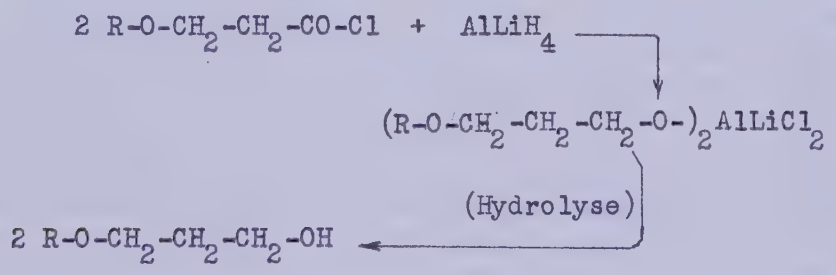
Nous avons fait les chlorures des acides préparés, par la méthode courante au chlorure de thionyle telle qu'elle est appliquée par exemple par BUCKLE et SAUNDERS (30).

Par réaction de l'ammoniaque concentrée sur les chlorures, nous préparons les amides correspondantes possédant un bas point de fusion et un point d'ébullition très élevé. Ainsi, la β (méthyl-2-pentoxy-4)-propionamide est un liquide très visqueux et la β (triméthyl-3,3,5-cyclohexyloxy)-propionamide est un solide fondant à 48°.

La β propynyloxy propionamide, solide, fondant à 42°, soluble dans l'eau, doit être préparée, par action sur le chlorure d'acide correspondant, d'une solution saturée d'ammoniac dans l'éther.

d) Réduction des chlorures d'acides en alcools primaires :

La méthode de BROWN et NYSTROM (62) utilisant l'hydrure double de lithium et d'aluminium trouve ici une application. Les trois chlorures d'acides conduisent rapidement aux alcools correspondants par la réaction suivante :



Le β (méthyl-2-pentoxy-4-) propanol et le β (triméthyl-3,3,5, cyclohexyloxy)-propanol, obtenus par cette voie possèdent sensiblement les mêmes caractéristiques que les alcools préparés, avec un meilleur rendement, par action de l'acide nitreux sur les amines correspondantes.

Le produit de réduction du chlorure de β propynyloxy-propionyle conserve encore son caractère acétylénique; c'est bien le β propynyloxy-propanol qui donne, au contact du naphtylisocyanate, la naphtyluréthane correspondante.

e) Réduction des nitriles en amines primaires :

En général, la réduction des nitriles, que l'on peut schématiser par l'équation suivante :

$$R\text{-}CN + 4\ (H) \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}NH_2$$

ne conduit pas toujours exclusivement à l'amine primaire. Chaque procédé de réduction peut aboutir à des produits secondaires : amine secondaire, amine

tertiaire, ammoniac. Sans reprendre tous les modes de réduction possible des nitriles, nous avons choisi dans la littérature quelques méthodes susceptibles de nous donner les amines primaires avec des rendements convenables.

RAKSHIT (58), en 1913, après avoir mis en pratique les méthodes plus anciennes de réduction par l'hydrogène naissant (zinc et acide chlorhydrique; sodium et alcool), augmente le rendement de la méthode au sodium, en opérant en milieu plus dilué. La perte d'azote qui a lieu dans le cas de la réduction par l'hydrogène naissant provient, en particulier, d'une réduction trop poussée du nitrile. Cette méthode supprime la formation d'ammoniac et a donné à l'auteur des rendements excellents dans le cas de l'acétonitrile, du propionitrile et du butyronitrile, mais appliquée à notre β (méthyl-2-pentoxy-4)-propionitrile, elle n'a donné qu'un résultat négatif. Nous l'avons donc abandonnée.

Une méthode plus récente, utilisant également le sodium, paraît, d'après ses auteurs, conduire la réduction au stade d'amine primaire. En effet, SUTTER et MOFFETT (59), en employant un excès de sodium, et dans l'alcool butylique bouillant, obtiennent, pour divers nitriles aliphatiques, des rendements variant de 69 à 86 %. Ce mode de réduction, appliqué à notre même alcoxy-propionitrile, a conduit à la formation d'ammoniac. Nous n'avons obtenu, finalement, qu'un mélange d'amines.

La réduction au sodium s'avérant peu utilisable, nous avons essayé ici un réducteur plus énergique, l'hydrure double de lithium et d'aluminium dont FINHOLT, SCHLESINGER et BOND (60) ont préconisé l'emploi en 1947. Ce réducteur conduit normalement à des amines primaires, à l'exclusion de toute autre base. Nous avons appliqué ce mode de réduction au β (méthyl-2-pentoxy-4)-propionitrile, selon AMUNDSEN et NELSON (61), c'est-à-dire en mettant en jeu des quantités équimoléculaires de nitrile et d'hydrure. Il s'est aussi fait de l'ammoniac, dans une réaction secondaire qu'il est difficile d'expliquer. Un autre essai par la méthode de NYSTROM et BROWN (62), soit en engageant une mole de nitrile pour une demi-mole d'hydrure, conduit au même résultat. Dans les deux cas, le produit aminé isolé a une teneur en azote intermédiaire entre celles des amines primaires et secondaires, aussi avons-nous jugé cette méthode peu utilisable.

Enfin, nous avons employé la dernière méthode, qui conduit la plupart du temps aux amines primaires avec de bons rendements : la réduction par l'hydrogène moléculaire en présence de catalyseur. Ce mode de réduction a déjà été utilisé, nous l'avons vu, dans le cas de cyanoéthyléthers (20,30 et 36). Nous l'avons appliqué avec succès, d'abord à pression et température ordinaires, puis sous pression et à température plus élevées.

Dans les conditions ordinaires, la vitesse d'absorption de l'hydrogène par le nitrile est évidemment faible, mais la réaction est praticable de cette façon puisqu'elle nous a donné, en huit heures, dans le cas du β (méthyl-2-pentoxy-4)-propionitrile, 66 % de l'amine primaire attendue, à côté d'un peu d'amine secondaire et d'ammoniac.

La réaction conduisant à l'amine secondaire, peut être écrite, selon MIGNONNAC, comme suit (en prenant le benzonitrile comme exemple) :

1) $C_6H_5-CN + H_2 \longrightarrow C_6H_5-CH=NH$

2) $3\ C_6H_5-CH=NH \rightarrow C_6H_5-CH=N-CH(C_6H_5)-N=CH-C_6H_5 + NH_3$

3) $(C_6H_5-CH=N-)_2=CH-C_6H_5 + 2\ H_2 \rightarrow C_6H_5-CH_2-NH_2 + C_6H_5-CH=N-CH_2-C_6H_5$

4) $C_6H_5-CH=N-CH_2-C_6H_5 + H_2 \longrightarrow C_6H_5-CH_2-NH-CH_2-C_6H_5$

En opérant en présence d'ammoniac, les réactions 2), 3), et 4) n'ont plus lieu. Il se forme uniquement l'amine primaire. Cette méthode de réduction à l'hydrogène est la seule intéressante pour atteindre les β alcoxy-propylamines à partir des β alcoxy-propionitriles. Nous avons préparé par cette voie la β (méthyl-2-pentoxy-4)-propylamine, la β (triméthyl 3, 3,5-cyclohexyloxy)-propylamine et β (méthyl-2-hydroxy-2-pentoxy-4)-propylamine, avec de bons rendements, sous pression (70-80 atmosphères d'hydrogène) et à température élevée (70-100°).

La β propyloxy propylamine, produit déjà connu, a été obtenue ici également, par réduction du β propynyloxy-propionitrile. Nous avons repréparé cette amine à partir du β propyloxy propionitrile. Les deux produits ont des caractéristiques identiques et donnent la même α naphtylurée.

L'ensemble de ces transformations a été appliqué aux nitriles éthers décrits au Chapitre 1 de cette première partie. Dans deux cas, la totalité des dérivés n'a pu être préparée. Il s'agit des produits d'addition du méthyl-2-pentane diol 2,4 et du butène diol 1,4.

a) Le β (méthyl-2-Hydroxy-2-pentoxy-4-) propionitrile conduit, dans l'hydrolyse et la déshydratation au même produit, le méthyl-2-pentadiène 1,3, ou au dimère de celui-ci. Ce comportement est analogue à celui des semi-éthers de diols β primaires tertiaires préparés dans la troisième partie. La structure de ce nitrile-éther, semi-éther d'un diol β secondaire tertiaire se rapproche de cette famille de produits. Aussi, tenterons-nous d'expliquer les résultats de nos essais de transformation de ce nitrile en fin de troisième partie en précisant le rapprochement.

b) L'hydrolyse du di (β cyanoéthoxy-) 1,4-butène ne conduit pas au diacide cherché. Une réaction de coupure a lieu ici également. Seule, l'alcoolyse conduit, avec un rendement assez faible, au diester méthylique correspondant.

PARTIE EXPERIMENTALE :

A - ETUDE DU β PROPYNYLOXY-PROPIONITRILE

1 - Préparation du β propynyloxy-propionate d'éthyle :

$$HC \equiv C-CH_2-O-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$$

Méthode : alcoolyse du nitrile.

22 g (0,202 mole) de nitrile et 50 cc d'alcool éthylique absolu sont placés dans un récipient à quatre tubulures muni d'un agitateur, d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule à robinet et d'un thermomètre. 30 g. d'acide sulfurique sont coulés dans ce mélange refroidi. Celui-ci est ensuite agité pendant 8 heures à 94-98° (ébullition de la solution). Au refroidissement, un épais précipité de sulfate d'ammonium se sépare. Après dilution par deux volumes d'eau, le sel se redissout; puis, par dilution au carbonate de sodium, une grande partie de l'ester brut décante en surface. Le liquide organique est séparé, et la couche aqueuse extraite trois fois par 20 cc d'éther. Les extraits éthérés, séchés sur du sulfate de sodium anhydre, sont fractionnés ensuite :

27 g. d'ester éthylique sont ainsi obtenus,
soit un rendement de 86 %

Caractéristiques :

$E_{12} = 99,5$

$n_D^{16,2} = 1,4383$

$d_4^{16,5} = 1,0144$

R_M observée : 40,39
calculée : 40,438

Indice de saponification trouvé : 360
calculé : 359

(mg de potasse nécessaire pour saponifier 1 g. de produit).

---

2 - Préparation de l'acide β propynyloxy-propionique

$$HC \equiv C-CH_2-O-CH_2-CH_2-COOH$$

22 g. (0,202 mole) de β propynyloxy-propionitrile, 30 cc. d'acide chlorhydrique concentré et 10 cc. d'acétique glacial sont agités pendant 3

heures à 70-80°, puis une heure à 100°. Au refroidissement, la majeure partie du chlorure d'ammonium formé se sépare. Après filtration, l'eau, l'acide chlorhydrique restant et le solvant sont évaporés sous pression réduite au bain-marie. Le résidu est repris par l'acétone, ce qui a pour effet de précipiter le reste du sel d'ammonium. La solution est ensuite fractionnée.

On recueille, sous une pression de 15 mm de mercure, un liquide incolore distillant à 142°.

Rendement : 73 % de la théorie.

Caractéristiques physiques et analyse :

$n_D^{16,2} = 1,4568$ $\qquad$ R_M observée = 31,084

$d_4^{16,6} = 1,1296$ $\qquad$ calculée = 30,96

Le produit titre 99,8 % d'acide pur (dosage direct à la soude N/10 en présence de phénolphtaléine).

Cet acide a toujours le caractère acétylénique vrai. Il précipite en jaune verdâtre la solution cupro-ammoniacale.

---

3 - Préparation du chlorure de β propynyloxy-propionyle

$$HC \equiv C\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}Cl$$

24 g. d'acide β propynyloxy-propionique (0,187 mole) sont coulés goutte à goutte, en agitant dans 67 g. (0,561 mole) de chlorure de thionyle. On termine au bain-marie pendant une heure. Le mélange est ensuite fractionné sous pression réduite. Après départ du chlorure de thionyle en excès, on distille 22 g. de chlorure d'acide (rendement 80,21 % de la théorie).

Caractéristiques :

C'est un liquide incolore.

E_{12} = 81-82°

$n_D^{18,6} = 1,4592$ $\qquad$ R_M trouvée : 34,77

$d_4^{19} = 1,1520$ $\qquad$ calculée : 34,43

---

4 - Préparation de la β propynyloxy-propionamide :

$$HC \equiv C - CH_2-O-CH_2-CH_2-CO-NH_2$$

10 g. du chlorure d'acide précédent sont coulés dans 50 cc. d'une solution saturée d'ammoniac dans l'éther, parcourue par un courant de ce gaz. Un précipité blanc apparaît immédiatement. Un refroidissement extérieur est nécessaire. Le récipient est d'ailleurs muni d'un réfrigérant à reflux. On sépare la solution éthérée du produit solide, puis extrait ce dernier par l'alcool absolu. La solution de l'amide dans le mélange alcool-éther est fractionnée après séchage sur Na_2SO_4 anhydre. 6 g. d'amide(70,5 % du rendement théorique) distillent à 172-175° sous 12-13 mm. Au repos, le liquide cristallise en feuillets incolores, fondant à 42°, assez peu solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool.

teneur en azote : trouvée = 11,019 %
calculée = 11,023 %

---

5 - Préparation du β propynyloxy-propanol :

$$HC \equiv C-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$

36 g. de chlorure d'acide précédent (0,245 mole) en solution dans 400 cc. d'éther sec, sont coulés dans une suspension agitée de 6 g. (0,158 mole) d'hydrure double de lithium et d'aluminium dans 150 cc. d'éther absolu. La réaction est violente. On effectue l'addition en maintenant un léger reflux de l'éther. Durée une heure et demie. Le récipient contenant la solution éthérée est ensuite plongé dans un mélange réfrigérant et l'hydrolyse s'effectue au moyen de 30 cc. d'eau, puis de 200 cc. d'acide sulfurique à 20 %. La couche éthérée est séparée de la solution aqueuse que l'on extrait encore avec quatre fois 50 cc. d'éther.

Les extraits sont ensuite réunis, lavés avec une solution de carbonate à 5 %, puis par un peu d'eau, séchés sur du sulfate de sodium calciné, puis distillés. Après départ de l'éther, l'alcool distille à 86-90° sous 13-14 mm. On obtient ensuite, à la rectification, 22 g. de produit pur possédant les caractéristiques suivantes :

E_{12} = 89 - 90°

n_D^{18} = 1,4530

d_4^{18} = 1,0116

R_M trouvée = 30,46
calculée = 31,07

Indice d'hydroxyle (par la méthode décrite par PESEZ et POIRIER (111).
trouvé = 391
calculé = 383,6

- α naphtyluréthane :

2 g. d'alcool sont chauffés avec 2 g. de naphtylisocyanate au bain-d'huile à 180° pendant 5 minutes, dans un tube à essais muni d'une garde à chlorure de calcium anhydre. Le mélange est ensuite refroidi. C'est un liquide rouge, visqueux qui ne cristallise pas même après un repos prolongé. La masse, reprise par la ligroïne bouillante (100-160°), laisse déposer, après filtration et refroidissement, des cristaux de l'α naphtyluréthane attendue.

F = 80-80,5° Teneur en azote trouvée : 4,82 %
calculée : 4,94 %

---

6 - Réduction du β propynyloxy-propionitrile :
Obtention de la β propynyloxy-propylamine :

$$CH \equiv C-CH_2-O-CH_2CH_2-CH_2-NH_2$$

Appareillage :

autoclave, Prolabo de 500 cc. muni de dispositifs de chauffage et d'agitation. Ce même autoclave est utilisé dans la réduction des autres nitriles.

Mode opératoire :

32 g. de nitrile sont placés dans l'autoclave, en solution dans 100 cc. de méthanol saturé d'ammoniac; on ajoute 3 g. de nickel Raney comme catalyseur. Le récipient étant fermé, la solution est agitée en atmosphère d'hydrogène (pression initiale de 80 kg. à 15°). Le chauffage est mis en route de façon à élever la température à 110°. La pression diminue alors sensiblement. On cesse de chauffer et agite encore pendant deux heures en laissant refroidir l'autoclave. La diminution de pression correspond sensiblement à une hydrogénation totale de la molécule.

Après refroidissement, le récipient est débarrassé de l'hydrogène en excès, puis vidé de la solution méthanolique d'amine. Cette solution, filtrée, est fractionnée sous une pression de 100 mm de mercure. Après départ de l'ammoniac et du méthanol, une amine distille à 45-55° sous 12 mm. de mercure. Ce produit brut est rectifié après séchage prolongé sur sulfate de sodium anhydre. On recueille ainsi 30 g. d'un liquide incolore, possédant une odeur aminée caractéristique, soluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique dilué et les solvants organiques usuels.

Rendements = 92 % environ

Caractéristiques physiques et analyse :

E_{13} = 51 - 52°

Teneur en azote trouvée ..... : 11,78 %

Teneur en azote de la propyloxy-propylamine : 11,95 %

n_D^{21} = 1,4238 R_M observée : 35,06

d_4^{21} = 0,8510 calculée : 34,97

Le produit obtenu n'a plus de réaction d'un acétylénique.

Il semble donc bien que ce soit l'amine saturée attendue.

En effet, cette amine, d'après la littérature (UTERMOHLEN) possède sensiblement les caractéristiques suivantes :

E_{25} = 60° n_D^{20} = 1,4230 d_4^{20} = 0,8520

∝ naphtylurée de l'amine obtenue :

1 g. d'amine est mis en solution dans 20 cc. de ligroïne légère. On coule dans cette solution environ 1 g. de naphtylisocyanate. Cette addition est suivie d'une précipitation abondante. La naphtylurée, essorée, lavée à la ligroïne et recristallisée dans ce même solvant, fond à 106°.

Teneur en azote trouvée : 10 %

calculée : 9,90 %

Afin d'établir de façon certaine l'identité de cette amine, nous avons préparé, puis réduit, le β propyloxy-propionitrile.

Préparation du β propyloxy-propionitrile :

$$C_3H_7OH + CH_2 = CH\text{-}CN \xrightarrow{(CH_3ONa)} CH_3\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN$$

selon LESLIE et HENZE (66)

Rendement obtenu : 76,2 %

Réduction du β propyloxy-propionitrile :

0,1 mole de nitrile (11,3 g.) sont hydrogénés dans les mêmes conditions que plus haut. Pression initiale de l'hydrogène 72 Kg. Température 15°.

On distille 10 g. d'amine incolore possédant les caractéristiques suivantes :

E_{16} = 55° n_D^{19} = 1,4232 $d_4^{19,5}$ = 0,8505

Ces caractéristiques sont proches de celles de l'amine préparée dans la réduction du β propynyl-oxypropionitrile. La naphtylurée correspon-

dante fond à 108°. Le point de fusion de mélange des deux naphtylurées est 106°. Les deux amines sont identiques.

B - DERIVES DU β (METHYL-2-PENTOXY-4-) PROPIONITRILE

1 - Préparation de l'acide β (méthyl-2-pentoxy-4)-propionique :

Le mode opératoire suivant nous a donné le meilleur résultat :

31 g. (0,2 mole) de β (méthyl-2-pentoxy-4)-propionitrile, 10 cc. d'eau, et 40 cc. d'acétique glacial sont placés dans un ballon tricol muni d'un agitateur, d'un réfrigérant ascendant et d'un tube d'arrivée de gaz plongeant dans la solution. Par ce tube, on sature le mélange d'acide chlorhydrique que l'on continue à faire passer lentement pendant 7 heures, en maintenant la température à 120°. Le chlorure d'ammonium précipite de plus en plus. On refroidit, filtre et traite la solution comme il a été dit pour l'acide β propynyloxy-propionique.

Finalement, 18,5 g. de liquide incolore, visqueux, sont redistillés. Rendement : 53 %.

Titre en acide pur : 99,5 %. (Dosage par la soude en présence de phénolphtaléine).

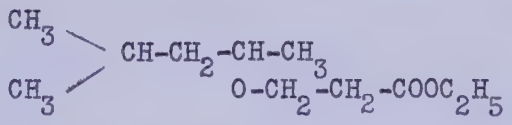
Caractéristiques :

$n_D^{20,2} = 1,4283$ $\qquad$ R_M trouvée = 46,97

$d_4^{21,6} = 0,9493$ $\qquad$ calculée = 46,94

---

2) Préparation du β (méthyl-2-pentoxy-4)-propionate d'éthyle :



Le mélange de 17 g. de l'acide précédent (0,1 mole), 40 cc. d'alcool absolu et 4 cc d'acide sulfurique concentré est chauffé à reflux pendant trois heures. La solution, refroidie, est ensuite coulée dans un double volume d'eau. Le liquide surnageant est décanté. La couche aqueuse neutralisée au carbonate est extraite par l'éther en continu. Les solutions éthérées sont distillées après séchage sur K_2CO_3. On recueille 9 g. de l'ester éthylique attendu (Rendement 44,5 %).

Caractéristiques : $E_{16} = 105 - 106°5$

$n_D^{21} = 1,4189$ $\qquad$ R_M trouvée = 56,36

$d_4^{21} = 0,8984$ $\qquad$ calculée = 56,29

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, peu soluble dans l'eau, mais se dissolvant dans la soude 2N à l'ébullition.

Indice de saponification trouvé = 279
" " théorique = 277

---

3 - Chlorure de β (méthyl-2-pentoxy-4) - propionyle :

$(CH_3)_2 = CH-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2-CO-Cl$

23,8 g. (0,2 mole) de chlorure de thionyle sont coulés goutte à goutte dans 9 g. (0,067 mole) d'acide β (méthyl-2-pentoxy-4)-propionique. Après cette addition, le mélange est chauffé deux heures au bain-marie (on vérifie qu'il ne se dégage plus de SO_2). On fractionne le mélange sous pression réduite et recueille 9,5 g. de liquide incolore fumant au contact de l'air. C'est le chlorure d'acide attendu s'hydrolysant facilement à l'eau en redonnant l'acide de départ. Rendement : 96 % de la théorie.

Caractéristiques :

$n_D^{24} = 1,4313$ $\quad$ R_M trouvée = 50,452

$d_4^{24} = 0,9751$ $\quad$ calculée = 50,282

---

4 - Préparation de la β (méthyl-2-pentoxy-4)-propionamide :

$(CH_3)_2 = CH-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2-CO-NH_2$

Le chlorure d'acide précédent fraichement distillé est coulé en agitant et en refroidissant dans un excès d'ammoniaque concentrée; lorsque la réaction se calme, un liquide se dépose, que l'on décante, sèche et distille. A partir de 10 g. de chlorure, on obtient 84 % d'amide pure distillée. C'est une huile visqueuse, de faible odeur, dégageant de l'ammoniac par chauffage avec de la soude diluée.

Caractéristiques et analyse :

$n_D^{22} = 1,4507$ $\quad$ R_M observée = 48,84

$d_4^{22} = 0,9444$ $\quad$ calculée = 48,26

Teneur en azote : trouvée : 8,18 %
théorique : 8,09 %

Cette amide doit posséder un point de fusion très bas. Après un long séjour dans des mélanges réfrigérants, aucun cristal ne s'est formé. Il est possible également que ce produit, de point de fusion probablement peu élevé, reste en surfusion.

---

5 - Préparation de la β (méthyl-2-pentoxy-4)-propylamine :

$(CH_3)_2 = CH-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$

a) Réduction du nitrile par l'hydrogène naissant :

(sodium et alcool)

10 g. de β (méthyl-2-pentoxy-4)-propionitrile sont dissous dans 150 cc. d'alcool absolu; 10 g. de sodium sont ajoutés à cette solution bouillante. Nous notons, pendant toute la durée de l'opération, un lent dégagement d'ammoniac. Après disparition du sodium (durée une heure), on acidifie à l'acide chlorhydrique dilué et distille l'eau et l'alcool. Le volume étant réduit à 50 cc. une solution de soude est ajoutée jusqu'à réaction nettement alcaline. L'amine libérée est extraite à l'éther (5 x 20 cc.) La solution éthérée est séchée sur soude, puis sur sodium, et ensuite fractionnée :

Distillation : (sous 20 mm)

1 - 50 - 80° produit aminé ..... poids 1,5 g.

2 - 80 - 101° intermédiaires ..... " 1 g.
(caractère aminé)

3 - 101 - 102° ..... " 4 g.

Analyse :

Le produit 3- est peu différent du nitrile de départ : Il ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique dilué.

teneur en azote ..... 8,90 %

La fraction 2- est un mélange de nitrile et d'amine. La plus grande partie se dissout en milieu acide.

La fraction 1- se dissout entièrement dans l'acide.

Teneur en azote de cette fraction ..... : 6,02 %

" " " " l'amine primaire cherchée : 8,8 %

" " " " l'amine secondaire ..... : 4,65 %

Le produit semble donc être un mélange de l'amine primaire et de l'amine secondaire qui a pu se former par la réaction parasite d'élimination d'ammoniac.

Pour expliquer le faible rendement en produit aminé d'ailleurs impur, on peut invoquer l'insuffisance du chauffage, la température étant réglée par le reflux de l'alcool éthylique à point d'ébullition relativement bas.

C'est pourquoi nous avons tenté un essai par la méthode de SUTER et MOFFETT (59). La réaction a été dans ce cas, plus complète; nous n'avons pas retrouvé de nitrile de départ. Mais le produit aminé obtenu semble tout aussi impur que le précédent.

Nous avons donc rejeté ce mode de réduction, la séparation des amides primaires et secondaires qui doivent se trouver en présence étant problématique.

b) Essai de réduction par l'hydrure double de lithium et d'aluminium :

selon (AMUNDSEN et NELSON) (61)

Une solution de 15 g. de nitrile (0,1 mole) dans 20 cc. d'éther anhydre est coulée sous agitation dans une suspension de 3,8 g. (0,1 mole) d'hydrure dans 200 cc. d'éther sec. La réaction est violente. Il semble y avoir un dégagement d'ammoniac. Le mélange, refroidi dès le début dans la glace, est réchauffé en fin de réaction. Le complexe formé est décomposé, après introduction de la totalité du nitrile, par addition lente de 4 cc. d'eau, 3 cc. de soude à 20 %, puis encore 15 cc. d'eau. La solution aqueuse est décantée et extraite à l'éther (trois fois 25 cc.), séchée sur soude, puis sur sodium et distillée.

Produit obtenu :

Nous n'avons isolé qu'une fraction principale :

poids : 8,5 g. (rendement 54,1 %) E_{15} = 70 - 85°

A la redistillation, après une légère tête, presque tout passe entre 78 et 82° sous la même pression. C'est un liquide incolore, à odeur d'amine, se dissolvant dans les acides dilués.

Teneur en azote trouvée : 5,88 %.

Il semble bien, d'après ce dosage, que nous ayons, ici encore, perdu de l'azote dans une réaction secondaire.

Ces méthodes ne pouvant nous conduire de façon certaine à l'amine primaire, nous nous sommes tournés vers la réduction par l'hydrogène moléculaire en présence de catalyseur, procédé que nous avons finalement adopté, étant donné les rendements et la pureté de l'amine obtenue.

c) Réduction par hydrogénation catalytique :

1 - A pression ordinaire :

Appareillage :

un récipient gradué, contenant de l'hydrogène à pression ordinaire, est mis en communication avec un ballon contenant une suspension de nickel Raney dans un mélange de nitrile et d'alcool absolu. Ce ballon, monté sur une secoueuse, comporte une sortie permettant le remplissage et la circulation de l'hydrogène.

Quantités engagées :

15,5 de nitrile, soit 0,1 mole

50 cc. d'alcool absolu

3 g. environ de nickel de Raney.

Mode opératoire :

Après un balayage rapide à l'hydrogène, le ballon est refermé et mis en communication avec le récipient gradué et rempli d'hydrogène. L'absorption du gaz est suivie en fonction du temps, étant donné les conditions de pression et de température pendant l'expérience.

Durée de l'opération : 9 heures, pour absorber la presque totalité de l'hydrogène nécessaire. En fin de réaction, l'absorption est si lente que l'on a intérêt à s'arrêter après 9 heures.

Distillation (sous 15 mm. de mercure)

1) à 85 - 86° : 10,5 g. de liquide incolore à forte odeur de marée. (66 % de la quantité théorique d'amine primaire).

Teneur en azote trouvée : 8,27 %.

$n_D^{19} = 1,4297$ $\qquad$ $d_4^{19,5} = 0,832$

2) à 86 - 135° : 4 g. d'un liquide jaunâtre (25,8 %)

3) à 135-136° : un peu d'huile jaune épaisse.

La fraction 1 est la seule intéressante ici. Elle se rapproche, par son point d'ébullition, sa teneur en azote, de l'amine primaire cherchée. Si l'on compare, en effet, le point d'ébullition de cette amine, ou ses caractéristiques physiques, avec l'amine pure obtenue plus loin, on trouve une analogie parfaite. L'amine paraît donc accessible par cette voie, bien qu'il se soit formé quelque produit secondaire (fractions 2 et 3). Le rendement est déjà satisfaisant ici. Néanmoins, la méthode suivante est idéale :

Réduction par l'hydrogène chaud et sous pression.

Le nitrile, le solvant (alcool méthylique saturé d'ammoniac) et le catalyseur sont placés dans l'autoclave. Le dispositif étant fermé, on ouvre l'arrivée d'hydrogène provenant d'un tube contenant ce gaz sous pression suffisante et, après un rapide balayage de l'air du récipient, la pression est fixée à la valeur désirée, contrôlée par un manomètre. L'agitation et le chauffage sont mis en route. La température ayant atteint 95-100°; la pression qui a d'abord suivi proportionnellement l'augmentation de température, se stabilise, puis décroît. Le chauffage est alors arrêté. L'autoclave est encore agité pendant une heure en refroidissant. Le récipient, après dégazage, est vidé de son contenu. La solution alcoolique est filtrée, puis fractionnée. L'amine brute est finalement redistillée.

Quantités engagées :

19,4 g. (0,125 mole) de β (méthyl-2-pentoxy-4)-propionitrile.

60 cc. de méthanol saturé d'ammoniac

3 g. de nickel de Raney

Pression initiale d'hydrogène : 80 Kg. à 20°.

Chauffage à 100°.

Produit obtenu :

16,5 g. (84,75 %) d'amine distillant en pallier rigoureux à 83° sous 13 mm. de mercure. C'est un liquide incolore, assez peu soluble dans l'eau.

Caractéristiques et analyse :

$n_D^{17,5} = 1,4303$ $\quad R_M$ observée : 49,08

$d_4^{17,5} = 0,8373$ $\quad$ calculée : 48,83

Teneur en azote trouvée : 8,86 %

calculée : 8,48 %

L'isocyanate d'α naphtyle réagit très facilement avec cette amine en donnant l'α naphtylurée correspondante

F = 87° teneur en azote trouvée : 8,32 %

calculée : 8,48 %

L'amine obtenue est donc bien la β (méthyl-2-pentoxy-4)-propylamine, qui réagit bien, ainsi qu'il est dit plus loin, avec l'acide nitreux, pour donner le β (méthyl-2-pentoxy-4)-propanol obtenu par ailleurs par réduction du chlorure de β (méthyl-2-pentoxy-4)-propionyle.

---

6 - Préparation du β (méthyl-2-pentoxy-4)-propanol-1 :

$$(CH_3)_2 = CH-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$

a) par action de l'acide nitreux sur l'amine précédente :

Mode opératoire :

Le nitrite utilisé est dissout dans un peu d'eau et ajouté goutte à goutte par une ampoule à robinet à une solution de la quantité correspondante d'amine dans l'acide acétique glacial; placée dans un ballon muni d'une tubulure latérale conduisant, par un tube à dégagement, à une cuve à eau, où l'on recueille, en éprouvette graduée, le gaz dégagé dans les conditions d'expérience. L'alcool résultant, qui décante, est isolé, neutralisé, séché sur sulfate de sodium anhydre, et distillé.

Quantités engagées :

14 g. (0,088 mole) d'amine

50 cc. d'acide acétique glacial

6 g. de nitrite de sodium

10 cc. d'eau.

Quantité d'azote recueillie : un peu moins de 2 litres (18°,740 mm)

Produit obtenu :

L'huile surnageante distille en totalité à 108° sous 10 mm. C'est

un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable, ne renfermant plus d'azote.

Poids 9,2 g. Rendement 65 %

n_D^{20} = 1,4252 $d_4^{19,5}$ = 0,8752

Indice d'hydroxyle trouvé : 339

calculé : 349

Ces caractéristiques s'accordent assez bien avec celles du même produit obtenu dans l'opération suivante.

b) par réduction du chlorure d'acide correspondant :

Quantités engagées et mode opératoire :

19 g. de chlorure de β (méthyl-2-pentoxy-4)-propionyle (0,1 mole)

2,5 g. environ (0,06 mole) de $AlLiH_4$

100 cc. d'éther anhydre au total.

Le mode opératoire est identique à celui que nous avons décrit pour la réduction du chlorure de β (propynyloxy-propionyle. (Page 27)

Produit obtenu :

A la distillation, une seule fraction importante est isolée, représentant 69 % du rendement théorique en alcool attendu.

E_{25} = 110° $n_D^{19,2}$ = 1,4290 $d_4^{19,2}$ = 0,8748

Réfraction moléculaire trouvée = 47,15
calculée = 46,94

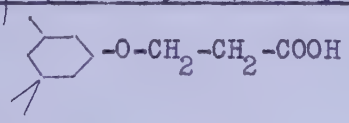
Indice d'hydroxyle trouvé = 350
calculé = 349,5

Le produit est donc bien le β (méthyl-2-pentoxy-4)-propanol-1.

DERIVES DU β (TRIMETHYL-3,3,5-CYCLOHEXYLOXY-1)-PROPIONITRILE

Les modes opératoires sont identiques à ceux que nous avons utilisés dans la préparation des produits précédents, de la famille du β (méthyl-2-pentoxy-4)-propionitrile.

1 - Préparation de l'acide β (triméthyl-3,3,5-cyclohexyloxy-1)-propionique :



Quantités engagées :

56 g. de nitrile (0,287 mole)

80 cc. d'acide acétique glacial

12 g. d'eau (0,6 mole)

Passage de l'acide chlorhydrique gazeux pendant 12 heures à 120°.

Produit obtenu :

32,7 g. d'acide incolore E_2 = 172,5 - 174°

Rendement : 60,6 % de la théorie.

n_D^{24} = 1,4569 R_M observée : 58,60

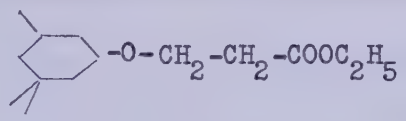
d_4^{24} = 0,9791 calculée : 58,79

Titre en acide pur dosé : 99,6 %.

Cet acide, comme d'ailleurs son sel de sodium, est assez peu soluble dans l'eau.

---

2 - Préparation du β (triméthyl-3,3,5-cyclohexyloxy-1)-propionate d'éthyle :



Quantités engagées :

8 G. de l'acide précédent (0,0374 mole).

20 cc. d'alcool éthylique.

4 cc. d'acide sulfurique concentré.

Ebullition pendant 5 heures.

Produit obtenu :

Après traitement du mélange comme dans le cas de l'ester β(méthyl-2-pentoxy-4)-propionique, 7 g. d'ester éthylique attendu sont obtenus à l'état pur.

Rendement : 77 % de la quantité théorique.

E_{16} = 140 - 141°

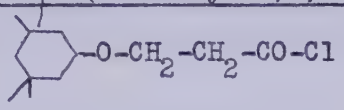
$n_D^{21,6}$ = 1,4457 R_M observée : 68,6

$d_4^{21,6}$ = 0,9368 calculée : 67,95.

Indice de saponification : mesuré : 246
calculé : 231

---

3 - Préparation du chlorure de β (triméthyl-3,3,5-cyclohexyloxy)-propionyle :



Quantités engagées :

18 g. d'acide (0,084 mole)

30 g. de chlorure de thionyle (0,255)

Durée 2 heures au bain-marie bouillant.

Produit obtenu :

18,5 g. de chlorure d'acide, brut jaunâtre.

E_{15} = 135 - 136°

La redistillation donne 17 g. de produit incolore

E_{15} = 136°

Rendement : 85 % du rendement théorique.

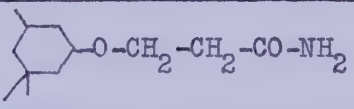
Caractéristiques :

$n_D^{21,8}$ = 1,4562 R_M observée : 65,3

$d_4^{21,8}$ = 0,9613 calculée : 61,94

---

4) Préparation de la β (triméthyl-3-3,5-cyclohexy-I-) propionamide :



5 g. du chlorure précédent sont coulés, en refroidissant, dans un grand excès d'ammoniaque concentrée. Une huile épaisse se dépose et cristallise après quelques heures. Le produit brut est filtré (5,5 g.) L'amide pure est obtenue par recristallisation dans l'eau.

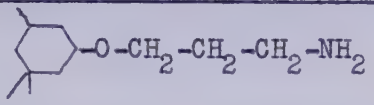
F = 48 - 49°

Teneur en azote trouvée : 6,69 %

théorique: 6,58 %

---

5 - Préparation de la β (triméthyl-3,3,5-cyclohexyloxy)-propylamine :



Quantités engagées :

32 g. de β (triméthyl-3,3,5-cyclohexyloxy)-propionitrile (0,164 mole)

92 cc. de méthanol saturé d'ammoniac

5 g. de nickel de Raney

Pression initiale d'hydrogène : 80 k. à 20°.

Chauffage à 80°.

Produit obtenu :

Après récupération de l'amine brute suivant le mode opératoire utilisé dans les précédentes hydrogénations, nous redistillons 28 g. d'amine pure, incolore, à 99-100° sous 0,2 m/m de mercure.

Rendement : 85,7 % de la théorie.

Caractéristiques et analyse :

$n_D^{18,2}$ = 1,4604 R_M observée = 61,47

d_4^{20} = 0,8868 calculée = 60,48

Teneur en azote trouvée : 7,10 %

calculée : 7,04 %

Naphtylurée :

Ce dérivé se prépare très facilement de la manière habituelle.

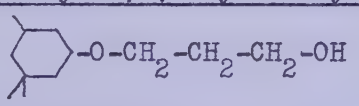
F = 115° (recristallisation dans la ligroïne 110-160)

Teneur en azote trouvée : 7,70 %

calculée : 7,62 %

---

6 - Préparation du β (triméthyl-3,3,5-cyclohexyloxy)-propanol :



a) Par action de l'acide nitreux sur l'amine précédente :

Quantités engagées :

22g. de β (triméthyl-cyclohexyloxy)-propylamine (0,110 mole)

100 cc. d'acétique acétique glacial

10 g. de nitrite de sodium (0,116 mole), dans 20 cc. d'eau.

Quantité d'azote recueillie : 2,300 litres (ramenés aux conditions normales).

Quantité calculée selon le produit engagé : 2,500 litres.

Résultat obtenu :

23 g. d'huile jaune, qui décante au cours de l'opération, sont isolés. La solution aqueuse est neutralisée au carbonate et extraite à l'éther. La solution éthérée de l'alcool, séchée au sulfate de sodium, est distillée; après départ de l'éther, l'alcool attendu distille en pallier.

Poids 18 g. environ, soit un rendement de 81 %.

Caractéristiques :

C'est un liquide incolore d'odeur agréable.

E_{20} = 138,5 - 139°

$n_D^{17,6}$ = 1,4541 R_M observée : 58,23

$d_4^{18,5}$ = 0,9302 calculée : 58,58

Indice d'hydroxyle mesuré : 265
calculé : 275

b) Par réduction du chlorure d'acide :

Quantités engagées :

23,25 g. de chlorure de β (triméthyl-cyclohexyloxy)-propionyle (0,1 mole)

2,28 g. d'hydrure double d'aluminium et lithium

75 cc. d'éther.

Produit obtenu :

Après récupération du produit comme nous l'avons dit pour le β (méthyl-2-pentoxy-4)-propanol, 2 g. de l'alcool attendu sont isolés (soit un rendement de 30 %).

Caractéristiques :

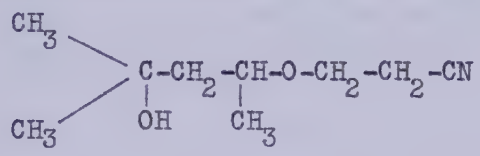
$n_D^{16,2}$ = 1,4598 R_M observée : 59,84

d_4^{15} = 0,9333 calculée : 58,58

Indice d'hydroxyle mesuré : 258

calculé : 275

ETUDE DU β (METHYL-2-HYDROXY-2-PENTOXY-4)-PROPIONITRILE :



1) REDUCTION :

Préparation de la β (méthyl-2-hydroxy-2-pentoxy-4)-propylamine :

$(CH_3)_2=C(OH)-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$

La méthode utilisée est la même que celle décrite pour les amines précédentes.

Quantités engagées :

17,1 g. de nitrile (0,1 mole)

55 cc. de méthanol saturé d'ammoniac

2 g. de nickel de Raney

Pression initiale d'hydrogène : 81 Kg. à 17°

Température de chauffage : 100°

Produit obtenu :

lère distillation : 2 g. de produit de tête E_{15} = 125°

15 g. E_{15} = 125 - 126°

Cette deuxième fraction représente 86,7 % du rendement théorique.

Redistillation : après élimination d'une légère tête, nous isolons 12 g. de liquide incolore, possédant une odeur d'amine caractéristique, soluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique, et la plupart des solvants.

Caractéristiques :

$E_{0,3}$ = 91,5 - 92°

$n_D^{16,4}$ = 1,4534 R_M observée : 50,63

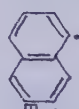
d_4^{20} = 0,9349 calculée : 50,35

Teneur en azote mesurée : 7,81 % - Calculée : 7,99 %.

α Naphtylurée correspondante :

Ce dérivé se fait quantitativement par réunion de quantités équivalentes d'amine et d'isocyanate d'α naphtyle. Après recristallisation dans la ligroïne, le produit blanc obtenu fond à 114 - 115°.

Etant donné la rapidité de l'opération, il est hors de doute que le dérivé en question soit uniquement une α naphtylurée, et que le groupe -OH reste libre. En effet, nous verrons dans la troisième partie que nous ne pouvons faire d'uréthane de nos alcools tertiaires au moyen des isocyanates. Ceux-ci ont peut-être une action déshydratante, mais celle-ci n'est pas immédiate. Le dérivé obtenu ici serait donc :


-NH-CO-NH-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH(CH_3)-CH_2-C=(CH_3)$_2$OH

Teneur en azote mesurée : 8,13 %
calculée : 8,14 %

---

2) HYDROLYSE :

Mode opératoire :

17,1 g. (0,1 mole) de nitrile sont dissous dans 37 cc. d'acide chlorhydrique concentré en agitant. Le mélange, chauffé trois heures à 70-80°, puis dix minutes à 95-98°, est ensuite refroidi. Le chlorure d'ammonium précipité est filtré, séché à l'étuve et pesé. Son poids correspond à un rendement d'hydrolyse de 95 %. Nous pouvons donc admettre que celle-ci s'est faite quantitativement (il reste encore du chlorure d'ammonium en solution).

Le filtrat s'est séparé en deux couches que l'on sépare.

Distillation et analyse :

a) couche supérieure organique (poids 7 g. environ).

Ce liquide est distillé après neutralisation et séchage sur carbonate de potassium anhydre.

- Sous pression normale :

1,5 g. de liquide très mobile E_{739} = 60 - 75°
n_D^{20} = 1,4477

Légèrement acide
Non saturé (décoloration de l'eau de brome)
Ne contient pas d'azote, ni de chlore
Odeur rappelant celle, bien connue, du butadiène.

- Sous pression réduite : (15 mm. de mercure)

E 85° quelques gouttes
E = 85 - 91° 4 g. environ

E = 92° quelques gouttes

Léger résidu noirâtre.

Propriétés de la fraction principale : $n_D^{19,6} = 1,4749$

aucune acidité

Absence de groupes -OH (indice d'acétylation sensiblement nul)

Produit non saturé

Odeur différente de celle du précédent produit (plutôt odeur aromatique agréable).

La température d'ébullition et l'indice de réfraction de cette fraction la rapproche du produit obtenu plus loin dans la déshydratation du même nitrile par l'iode.

b) Couche inférieure aqueuse :

L'eau étant évaporée sous pression réduite (A) à basse température, il reste une pâte cristalline très colorée contenant principalement le reste du chlorure d'ammonium(B)

(A)- Solution acide distillée sous pression réduite :

L'eau condensée dans un réfrigérant est évidemment très acide (HCl), mais contient également un produit organique non saturé (absorption immédiate de brome), qui peut être l'acide acrylique très soluble dans l'eau.

(B)- Le résidu est repris par l'acétone, filtré et distillé. Après départ du solvant, plus rien ne distille à pression ordinaire.

Distillation sous pression réduite (0,9 mm) :

E = 100 - 148° 3 g. de liquide jaune à odeur piquante

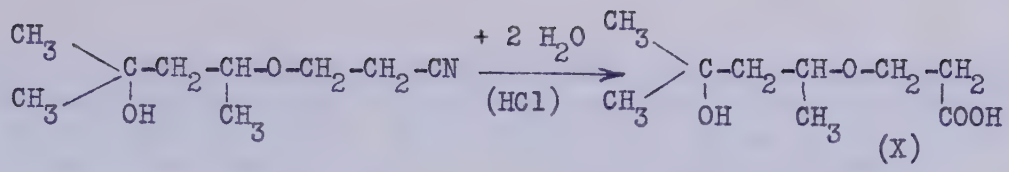
E = 148 - 150° 2 g. de liquide jaunâtre, visqueux.

Analyse de cette dernière fraction :

- Produit non saturé
- Acidité un peu inférieure à celle de l'acide cherché, l'acide β (méthyl-2-hydroxy-2-pentoxy-4)-propionique
- Produit peu soluble dans l'eau
- Entièrement soluble en milieu alcalin.

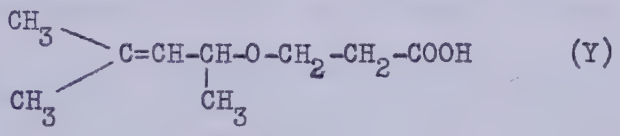
Interprétation de ces résultats :

La formation quantitative de chlorure d'ammonium suppose la formation d'un acide organique qui, normalement, devrait être l'acide β (méthyl-2-hydroxy-2-pentoxy-4)-propionique :



Cet acide devait avoir un point d'ébullition supérieur d'environ 30° à celui de son nitrile (E_{15} = 132 - 133), soit environ 160 - 170° sous la même pression.

La déshydratation était également une réaction possible, en présence d'acide chlorhydrique. Elle nous eut conduit à l'acide éther non saturé :

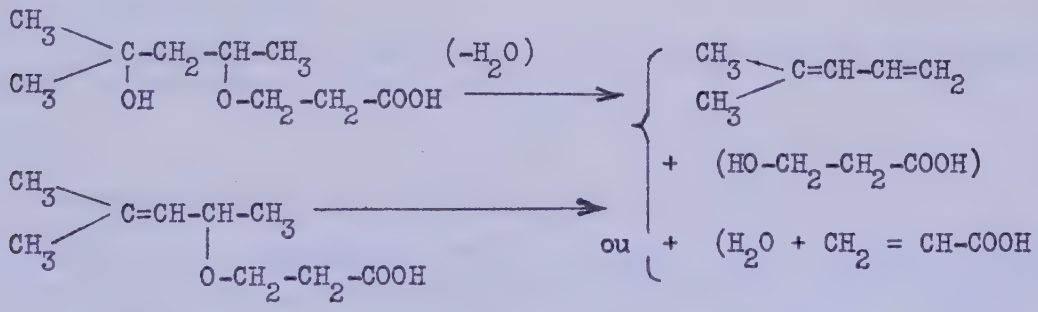


La substitution du groupe OH par le chlore pendant l'hydrolyse chlorhydrique n'était pas non plus à rejeter. Mais aucun des produits obtenus n'étant chlorés, nous n'en tiendrons pas compte.

L'acide non saturé extrait de la solution aqueuse et distillant à 148 - 150° sous 0,9 mm, paraît être un mélange de (X) et de (Y). En effet, le dosage d'acidité correspond à une masse moléculaire de cet ordre.

Ce produit s'est formé avec un rendement faible (inférieur à 30 %).

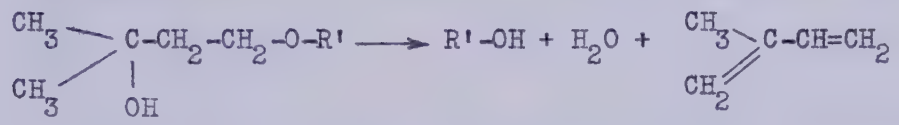
La réaction principale paraît plutôt être la réaction conduisant à la formation de produits organiques insolubles, isolés en fin d'opération. Cette phase organique (7 g.) représente sensiblement 40 % du poids de produit engagé et n'est pratiquement plus acide. Les produits distillés ne sont pas hydroxylés. Ce sont plutôt des hydrocarbures non saturés. Etant donné la structure du produit de départ ou celle des acides-éthers devant en résulter, les seuls hydrocarbures alcéniques ou diéniques possibles sont le méthyl-2-pentadiène-2,4, un de ses isomères ou un mélange de ceux-ci. L'équation de la réaction peut alors s'écrire :



Cette réaction explique la présence, dans le distillat de la solution aqueuse, d'un produit non saturé soluble (vraisemblablement l'acide acrylique), que nous n'avons pas pu caractériser).

Une telle décomposition n'est pas anormale, si l'on rappelle qu'en général les monoéthers de glycols donnent, si on tente de les déshydrater, en présence d'agents acides en particulier, les produits de déshydratation

des glycols correspondants. Le produit étudié n'est autre qu'un monoéther de diol β secondaire-tertiaire, que nous pouvons rapprocher des mono-éthers de diols β primaires-tertiaires décrits dans la troisième partie de ce travail, et conduisant, par déshydratation, aux produits de déshydratation des diols correspondants.



Nous obtenons donc un résultat analogue ici.

Les produits de déshydratation du méthyl-2-pentanediol 2,4, diol d'origine de notre semi-éther de départ, sont le méthyl-2-pentène-2-ol-4 (E_{760} = 130°) et le méthyl-2-pentadiène-2,4 (E_{750} = 74°).

Les hydrocarbures résultant de l'opération précédente sont, d'une part, un produit volatil (E_{739} = 60-75°) qui peut être le méthyl-2-pentadiène 2,4, et d'autre part, un produit plus lourd (E_{15} = 85-91°) qui peut-être le dimère du précédent. En effet, un brevet allemand de 1912 signale la formation d'un produit huileux à odeur aromatique (E_{18} = 92-92°5) par chauffage à 200° du diène en question (68).

L'hydrolyse de notre nitrile paraissant se ramener à une déshydratation, nous avons examiné plus particulièrement la déshydratation même de cet éther hydroxylé en présence de catalyseurs classiques.

3) DESHYDRATATION :

Nous retrouvons dans chaque cas, l'un ou l'autre des hydrocarbures précédents.

a - en présence d'iode :

Chauffage de 0,1 mole (17,1 g.) de nitrile pendant deux heures au bain-marie, en présence de 0,6-1 g. d'iode.

Résultat :

Un seul produit est isolé : E_{25} = 102 - 115°.

Ce liquide redistille à 79-80° (13 mm). C'est un produit incolore, ne contenant pas d'azote, représentant 30 % en poids du produit engagé.

L'odeur et les propriétés de ce produit sont identiques à celles de la fraction de même point d'ébullition résultant de l'hydrolyse :

$$n_D^{20} = 1,4702$$

Le résidu est une résine azotée rouge : du polymère d'acrylonitrile.

b - En présence de bisulfate de potassium :

30 g. de cyanoéthyléther (0,175 mole) sont chauffés à 120 - 130°

avec 20 g. de bisulfate. Pendant toute la durée de l'opération, on distille lentement un mélange non miscible d'eau et d'un produit non saturé qui, redistillé après décantation et séchage, passe à 70 - 72° (739 mm de mercure) et ne contient pas d'azote.

Rendement 10 g., soit 33,3 % du poids de produit engagé.

n_D^{20} = 1,4500 d_4^{20} = 0,7279

Le résidu est abondant. C'est une masse rouge, visqueuse, contenant le bisulfate et un polymère azoté indistillable.

c - En présence d'acide oxalique anhydre :

Le chauffage de 15 g. de nitrile et 5 g. d'acide oxalique ne donne aucun produit distillable. L'ensemble des réactifs s'est pris en une masse collante qui durcit au refroidissement. Le résultat n'étant finalement qu'une polymérisation, ce catalyseur a été laissé de côté.

d - En présence d'acide sulfurique dilué :

Le nitrile est dissout dans cinq fois son volume d'acide sulfurique N. Après ébullition de quinze minutes, une deuxième phase se sépare. Après décantation, neutralisation et séchage sur carbonate de potassium anhydre, on obtient surtout, à la distillation, un produit non saturé, ne contenant pas d'azote et n'ayant aucun caractère acide.

E_{20} = 90 - 95° n_D^{22} = 1,4688 d_4^{22} = 0,8413

En résumé, dans chaçun de ces essais, nous nous trouvons devant l'un ou l'autre des produits suivants :

I - Produit volatil :

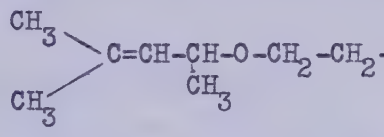
	E (p)	d_4 (t°)	n_D (t°)
hydrolyse	60-75°(739)		1,4477(20°)
essai de déshydratation au bisulfate	70-72°(739)	0,7279(20°)	1,4500(20°)

Odeur identique pour les deux produits, odeur du butadiène.

II - Produit lourd :

	E (p mm)	d_4(t°)	n_D(t°)
hydrolyse	85-91° (15 mm de Hg)		1,4749(19°)
Essai de déshydratation à l'iode	79-80° (13 mm Hg)		1,4702(20°)
Essai de déshydratation à H_2SO_4 dilué	90-95° (20 mm Hg)	0,8413 (20°)	1,4688(22°)

Dans les différents essais qui précèdent, s'il y avait eu déshydratation simple, nous devions obtenir :



ou un isomère non saturé.

Or, nous n'obtenons pas de nitrile de ce genre. Donc, il y a eu une réaction supplémentaire. Nous ne pouvons invoquer ici l'hydrolyse du groupe -CN. Nous n'obtenons en effet pas d'acide. Etant donné la formation du produit volatil, nous ne pouvons admettre qu'une réaction de coupure de la liaison éther. Cette réaction correspond, ainsi que nous le verrons dans la troisième partie, à l'instabilité du système allylique que l'on obtient par déshydratation simple.

La réaction est donc ici la formation du méthyl-pentadiène, en présence de bisulfate surtout, ce diène se dimérisant, en présence d'iode ou d'acide dilué pour donner le produit à haut point d'ébullition.

Il convenait de vérifier que la déshydratation du méthyl-2-pentanediol 2,4 conduit au méthyl-2-pentadiène 2,4 en présence de bisulfate; le résultat observé en présence de ce catalyseur est le même que celui de la déshydratation en présence d'anhydride acétique décrite dans la littérature (67).

Déshydratation du diol en présence de bisulfate de potassium anhydre:

(dans les mêmes conditions que pour l'éther).

Produits obtenus :

méthyl-2-pentadiène 2,4 → E_{742} = 75-76° n_D^{20} = 1,4482 d_4^{20} = 0,7232

(littérature, KRESTINSKI) (67) → E = 75,5-76° n_D^{20} = 1,4466 d_4^{20} = 0,7216

Méthyl-2-pentène-2-ol-4 → E_{742} = 130-132°

ETUDE DU DI (β CYANOETHOXY) 1,4-BUTENE :

$$NC-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH=CH-CH_2-O-CH_2-CH_2-CN$$

Essai d'hydrolyse :

20 g. de dinitrile (0,103 mole) sont mis en solution dans 100 cc. d'acide chlorhydrique concentré et chauffés pendant trois heures à 80° et à 95° pendant une heure. Après refroidissement, le chlorure d'ammonium est filtré. Poids : 9 g. (soit 0,170 mole). La solution est distillée sous pression réduite. L'eau d'évaporation, condensée plus loin contient un produit non saturé (absorption de brome).

Après départ de l'eau et des substances volatiles, il reste une masse rouge où cristallise le chlorure d'ammonium restant. Cette masse est reprise par l'acétone et filtrée. Le solvant est évaporé et il reste un sirop épais qui ne cristallise pas, même après un repos prolongé. Poids 9 g. environ.

L'acide attendu était le bis (β carboéthoxy) 1,4-butène.

Point de fusion probable = 100°

Analyse du produit brut obtenu :

Indice d'acidité : 408 mg. de KOH par g. de produit.

Indice du diacide attendu : 577.

L'acide brut obtenu est donc beaucoup moins acide. L'hydrolyse a cependant été complète (poids de chlorure d'ammonium isolé).

Autre caractère de cet acide :

- non saturé
- présence du groupe -OH.

Indice d'hydroxyle : 309 mg. de KOH équivalent à l'acide nécessaire pour estérifier 1 g. de produit.
(compte-tenu de son acidité propre).

Cet indice d'hydroxyle est important. Il semble donc que nous soyons en présence d'un acide non saturé hydroxylé. Pour comparaison, indiquons que l'un des produits possibles est l'acide suivant :

$$HOOC-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH=CH-CH_2-OH$$

Ce produit aurait les caractéristiques suivantes :

Indice d'hydroxyle : 350

Indice d'acide : 350

Nous n'avons pu isoler de produit bien défini à partir du produit brut examiné, ni par recristallisation, ni par distillation sous vide poussé, laquelle aboutit à la décomposition subite de cet acide (dégagement gazeux et formation d'une résine noirâtre).

Conclusion :

Il n'est pas possible de préparer le diacide correspondant au dinitrile de départ. La présence dans les eaux de distillation d'un acide non saturé (probablement acide acrylique) semble indiquer une décomposition prononcée du dinitrile sous l'effet de l'agent hydrolysant.

Essai d'alcoolyse :

Préparation du bis (β éthocarboxy) 1,4-butène :

$H_5C_2-OOC-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH=CH-CH_2-O-CH_2-CH_2-COO-C_2H_5$

Mode opératoire :

Le mélange de 19,6 g. (0,1 mole) d'éther, 50 cc. de méthanol et 30 g. d'acide sulfurique concentré, est agité à 82 - 85° (ébullition) pendant 10 heures. La solution est ensuite versée dans deux fois son volume d'eau. Cette solution est extraite à l'éther. Après neutralisation au carbonate, l'extrait éthéré, séché et distillé, conduit à l'obtention du diester avec un peu de produits de tête et de queue.

Poids obtenu : 8,5 g. Rendement : 32,7 %.

Caractéristiques :

E_{12} = 195 - 197°

$n_D^{18,5}$ = 1,4558 R_M observée : 64,6

$d_4^{18,5}$ = 1,0940 calculée : 63,74

Indice de saponification trouvé : 439

théorique : 428.

Conclusion :

Si l'acide n'a pu être préparé, l'alcoolyse conduit, avec un faible rendement au diester attendu, ce rendement étant dû à la décomposition partielle du dinitrile, totale dans le cas de l'hydrolyse.

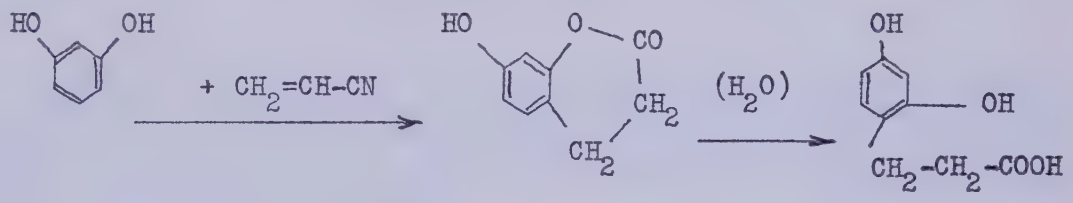
D E U X I E M E P A R T I E

Aryloxy-propionitriles et dérivés

Chapitre 1 : Cyanoéthylation des phénols

BIBLIOGRAPHIE -

La première réaction entre un phénol et le nitrile acrylique date de 1922 (LANGLEY et ADAMS (45). Larésorcine et l'acrylonitrile se condensent en présence d'un catalyseur acide (chlorure de zinc et acide chlorhydrique) pour donner la lactone de l'acide β (dihydroxy-2,4-phényl)-propionique, conduisant, par hydrolyse, à l'acide correspondant :



Le produit est donc cyanoéthylé au noyau.

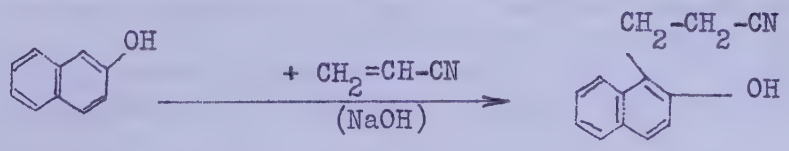
On voit apparaître pour la première fois dans la littérature la cyanoéthylation des phénols en milieu alcalin, en 1938, avec un brevet français de I.G. Farbenindustrie (46). On obtient des éthers de phénols en faisant réagir des composés renfermant au moins un groupe hydroxyle fixé au noyau aromatique, avec les dérivés de l'acide acrylique, en particulier son nitrile. Sont décrits dans ce brevet l'addition du phénol, des β naphtol, résorcinol, hydroquinone, en présence de sodium.

$$C_6H_5OH + CH_2=CH-CN \longrightarrow C_6H_5-O-CH_2-CH_2-CN$$

Cette réaction, selon un brevet allemand analogue (47), peut être étendue aux autres dérivés phénoliques. Elle semble donner de bons rendements.

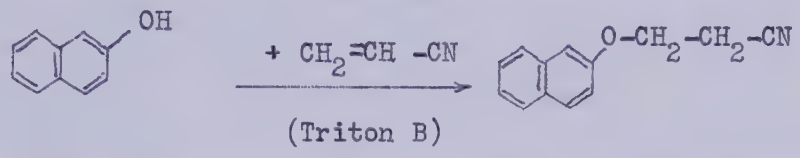
COOK et REED (48), en 1946, obtiennent 70 % de β phénoxy-propionitrile, en catalysant la réaction par le méthylate de sodium, sous pression. Ils étendent la réaction à la pyrocatéchine (rendement faible), la résorcine (53 %), l'hydroquinone (50 %), au p.p'. dihydroxy-diphényle (47 %), aux 2,6- 2,7-dihydroxy-naphtalènes; tous ces diphénols donnent des dérivés dicyanoéthylés.

La cyanoéthylation au noyau, déjà rapportée par LANGLEY et ADAMS, est reprise en 1947 dans un brevet de HARDMAN (49), à propos du β naphtol.

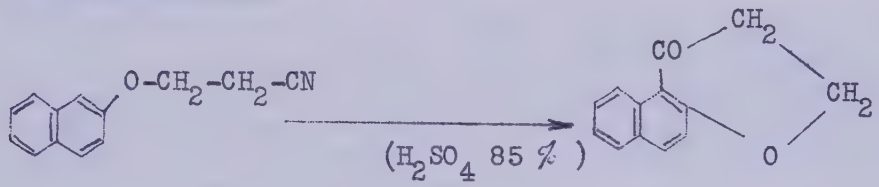


C'est une réaction spécifique du β naphtol; le résorcinol ne réagit pas dans ces conditions (50).

Cette même réaction, effectuée en présence de Triton B, selon BACHMAN et LEVINE, conduit à l'éther normalement attendu (51).



Cet éther se cyclise par action de l'acide sulfurique à 85 % en donnant une benzochromanone :



L'emploi du Triton se trouve généralisé par ces auteurs en 1948 (52). Le rendement est de 70 % pour le phénol. Dans les conditions appliquées, les phénols substitués par des restes électronégatifs, tels que le p. nitrophénol, le salicylate de méthyle, le s o. et p. chlorophénols, ne s'additionnent pas. Le cas du salicylaldéhyde est analogue.

La préparation de chromanones diverses a permis également à PADFIELD et TOMLINSON (70) de cyanoéthyler le p. crésol en présence de Triton B. Dans des circonstances analogues, WILEY prépare les β (méthoxy-phénoxy)-propionitriles.

Enfin, tout récemment, A. GUYOT, dans sa thèse, décrit l'obtention de quelques aryloxy-propionitriles, notamment les dérivés des crésols (72).

PARTIE THEORIQUE

Nous nous trouvons en présence de deux méthodes de cyanoéthylation différentes :

- la catalyse par le sodium selon les brevets (46 et 47)
- la méthode américaine de BACHMAN et LEVINE utilisant le Triton B (52).

L'une et l'autre de ces méthodes, nous le vérifions dans le cas du phénol, donnent sensiblement le même rendement (de l'ordre de 70 %).

On peut constater, d'après les données de la littérature, que la réaction est ici plus laborieuse que dans le cas des alcools examinés ci-avant. En effet, les températures sont nettement plus élevées, soit 120-130° en présence de sodium, soit température de reflux de l'acrylonitrile, si l'on emploie le Triton B. Les temps de réaction dépassent largement dix heures.

La cyanoéthylation des phénols est, par ailleurs, beaucoup moins étudiée que celle des alcools. Aussi, nous sommes-nous proposés de compléter nos connaissances en ce domaine en isolant divers éthers de phénols, pour la plupart non décrits, semble-t-il, jusqu'ici.

Nous examinons successivement :

a) des homologues du phénol. Différents xylénols

b) Les nitrophénols, les hydroxybenzaldéhydes.

c) Les aminophénols.

a) Homologues du phénol :

L'introduction d'un groupe $-CH_3$ sur le noyau du phénol change assez peu sa réactivité. Les rendements en cyanoéthyléthers des crésols ortho et para ne sont que peu différents de celui du phénol (respectivement 62,1 et 68,4 %). Le dérivé méta conduit, dans les mêmes conditions (reflux de la solution de crésol dans l'acrylonitrile, en présence de Triton B pendant 24 heures), à un rendement moins élevé (51 %).

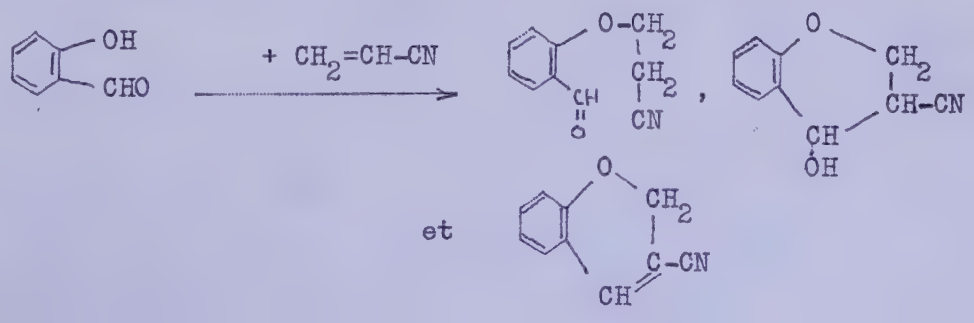
La présence d'un deuxième groupement $-CH_3$ change nettement la réactivité du produit phénolique engagé. Le rendement des cyanoéthyléthers varie avec les positions relatives des groupes : $-CH_3$ et -OH. Ainsi, pour une même quantité de produit de départ, pour une même durée de réaction (24 heures), en présence des mêmes quantités d'acrylonitrile et de catalyseur (Triton B.), le rendement est nettement supérieur à celui que donne le phénol, dans le cas du xylénol 1,2,4 (CH_3:CH_3:OH) (97 %) et de son isomère 1,3,5 (89 %). Il est par contre plus faible dans le cas des diméthyl 2,5-(65,5 %), diméthyl 2,4-(61,3 %) et diméthyl 2,6-phénol (42 %).

Notons que si, dans le cas du phénol, les méthodes au sodium et au Triton B donnent un rendement sensiblement équivalent, il n'en est pas de même ici. Les rendements en β (méthyl-phénoxy)- et β (diméthyl-phénoxy)-propionitriles sont beaucoup plus faibles en présence de sodium (13 à 50 %).

b) Nitrophénols, hydroxybenzaldéhydes :

Noux avons vu que certains phénols, substitués par des groupements électronégatifs, ont peu d'aptitude à l'addition.

BACHMAN et LEVINE (52) ont tenté, par exemple, d'obtenir le dérivé cyanoéthylé de l'ortho hydroxybenzaldéhyde en présence de Triton B. La réaction fournit cet éther avec un rendement extrêmement faible, à côté de cyano-3-chromanol-4 et de cyano-3-benzo-1,3-pyrane :



De même, les chlorophénols ortho et para ont une très faible réactivité, alors que leur isomère méta est plus actif (46).

Nous avons obtenu des résultats analogues; en présence de sodium, nous n'observons pas de réaction entre les nitrophénols ortho et para et le nitrile acrylique. Au contraire, le métanitrophénol conduit à l'éther attendu avec un faible rendement (20 %), que n'améliore d'ailleurs pas l'emploi du Triton. Cette réactivité du dérivé méta ne semble pas avoir été remarquée jusqu'ici. Tout récemment, GUYOT (72) a obtenu un résultat négatif avec l'ensemble des nitrophénols.

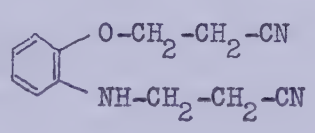
Par contre, les méta et para hydroxybenzaldéhydes ne nous ont donné aucun résultat.

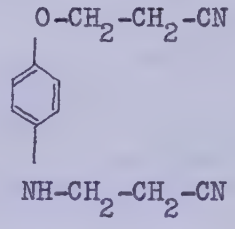
c) Amino phénols :

Leur cas ne semble pas non plus avoir été examiné. Il est déjà plus complexe étant donné la présence du groupe amino qui est lui même susceptible de donner une réaction d'addition avec l'acrylonitrile (BRUSON, I).

Rappelons simplement que les amines aromatiques réagissent avec difficulté. Les catalyseurs acides facilitent la réaction. Cependant, il semble que, dans le cas des aminophénols, le Triton B catalyse aussi bien l'addition sur un groupe (-OH) que sur l'autre ($-NH_2$)

Nous avons obtenu, en effet, à partir de l'ortho et du para aminophénols les deux dérivés cyanoéthylés suivants :

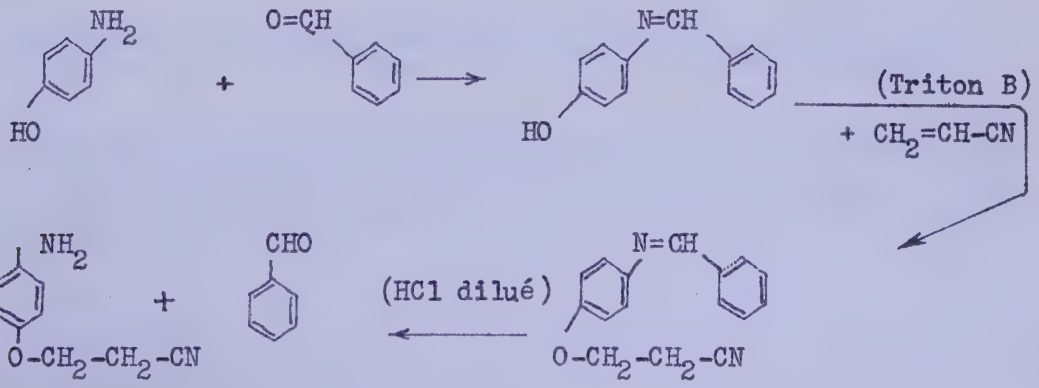




(1)

Le dérivé méta s'additionne également, mais donne un mélange de dérivés que nous n'avons pu résoudre. Nous avons cherché à obtenir le dérivé d'addition du groupe -OH seul, en bloquant le groupe amino par formation de la base de Schiff avec le benzaldéhyde. Ceci n'a réussi que dans le cas du para-aminophénol.

La base de Schiff réagit assez mal avec l'acrylonitrile. Par hydrolyse modérée du produit de réaction, on récupère le dérivé d'addition du para aminophénol, le β (amino-4-phénoxy-1)-propionitrile :



(2)

Les produits (1) et (2) sont nettement différents, ainsi que le montre l'analyse.

PARTIE EXPERIMENTALE

Addition des phénols en présence de sodium (Méthode A)

Procédé général :

1 mole de phénol est placée dans un ballon à quatre tubulures muni d'un agitateur, d'une ampoule à robinet, d'un thermomètre et d'un réfrigérant ascendant. Le phénol, fondu, est additionné de 1 % de sodium sans chauffer, en agitant. La réaction est assez vive. Quand le catalyseur est totalement passé en solution, la température du milieu est amenée à 120°. L'addition de la quantité stoechiométrique de l'acrylonitrile se fait alors goutte à goutte en agitant énergiquement. L'addition du réactif est réglée d'après la valeur du reflux. Il est préférable d'aller très lentement, une quantité trop grande d'acrylonitrile abaisserait la température et, par là, la vitesse de réaction. On s'arrange donc pour que le reflux d'acrylonitrile soit toujours faible. Le rendement obtenu est très convenable. Le mélange est encore agité pendant sept à dix heures à 125-130°, puis neutralisé. On évapore ensuite l'acrylonitrile restant, sous pression réduite, et coule le produit de réaction, en agitant, dans un excès de soude à 2,5 % dans l'eau. Le phénol resté intact se dissout, une huile insoluble se dépose. Suivant la nature du produit préparé, cette huile cristallise après un repos plus ou moins prolongé. Le nitrile est alors lavé à la soude à 2,5 % après filtration, puis rincé à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavages. Après essorage, le solide est séché à l'air sur porcelaine poreuse. On recristallise dans un solvant approprié.

Dans le cas d'un éther liquide, l'huile est décantée, directement ou après dissolution dans l'éther. La solution alcaline est extraite une fois à l'éther. La solution éthérée est neutralisée, lavée à l'eau, séchée puis distillée sous pression réduite. Le phénol engagé est récupéré à partir de sa solution alcaline.

Addition des phénols en présence de Triton B (Méthode B) :

Procédé général :

L'ébullition à reflux d'un mélange de 0,2 mole de phénol, 1 ou 2 mole d'acrylonitrile, et 3 cc de Triton B à 40 % est maintenue pendant 24 heures.

La majeure partie de l'acrylonitrile inutilisé est récupérée par distillation après neutralisation, le reste est chassé sous vide. Le résidu est repris par un excès de soude à 2,5 %. On traite alors le produit comme dans la méthode A.

Produits engagés :

Lorsque nous avons pu nous procurer des échantillons de produits purs, ceux-ci ont été engagés tels quels. Le plus souvent, les produits phénoliques bruts ont du être soigneusement rectifiés ou recristallisés pour éliminer la quantité considérable d'impuretés qu'ils contenaient.

Préparation du catalyseur : (Triton B)

100 cc de solution commerciale à 62 % de chlorure de triméthylbenzylammonium sont traités par un léger excès d'oxyde d'argent humide, fraichement précipité à partir d'une solution de nitrate, filtré et lavé. L'agitation énergique du mélange libère une alcalinité croissante. Le précipité de chlorure d'argent est filtré et lavé. La solution aqueuse, qui présente l'odeur forte de la base attendue, est évaporée sous pression réduite, jusqu'à 130 cc. Elle doit alors titrer sensiblement 40 % de la base libre.

Addition de quelques homologues du phénol :

I - CRESOLS :

Quantités engagées :

Méthode A :

108 g. de crésol (1 mole).
53 g. d'acrylonitrile (1 mole).
1 g. de sodium

Méthode B :

108 g. de crésol (1 mole).
500 cc d'acrylonitrile.
8 cc de Triton B.

Résultats obtenus :

Les produits obtenus, les rendements et les caractéristiques de ces éthers figurent aux tableaux de la page suivante.

Les produits obtenus par les deux méthodes ont des caractéristiques voisines. La méthode B conduit cependant à un éther plus propre que la méthode A.

Le dérivé ortho est un liquide incolore qui ne cristallise qu'après un repos de quelques jours. Les caractéristiques données sont celles de l'éther fraichement distillé.

Le dérivé méta est liquide, d'odeur cyanée, comme le précédent.

L'éther para, jaunâtre à l'état brut (F=45°) devient blanc après recristallisation dans l'alcool aqueux à 50 %.

éthers préparés $C_{10}H_{11}ON$	Rendement %		TENEUR EN AZOTE %	
	Méthode A	Méthode B	trouvé	calculé
β (méthyl-2-phénoxy-1-) -propionitrile : $-O-CH_2-CH_2-CN$ CH_3	46 %	62,11 %	8,61	8,69
β (méthyl-3-phénoxy-1)- -propionitrile : $-O-CH_2-CH_2-CN$ CH_3	48 %	51 %	8,70	8,69
β (méthyl-4-phénoxy-1)- -propionitrile : H_3C- $-O-CH_2-CH_2-CN$	46 %	68,4 %	8,66	8,69

Caractéristiques :

éther	E°C	p mm Hg	F°	n_D (t°)	d_4 (t°)	R_M trouvée	R_M calculée
ortho	162-162°5	20	29	1,5191 (19°)	1,0487 (19°)	46,64	46,24
méta	155-158	10	/	1,5211 (19°)	1,0498 (19°)	46,7	46,24
para	/	/	48	/ / /	/ / / /	/ /	/ / /

II - XYLENOLS :

Xylénol 1:3:5 (CH_3:CH_3:OH)

Méthode A :

Quantités engagées :

61 g. de xylénol (0,5 mole).
0,7 g. de sodium
26,5 g. d'acrylonitrile (0,5 mole)

Produit obtenu :

-37 g. de solide jaunâtre insoluble dans la soude diluée soit 41,3 % du rendement théorique. F = 79°.
-28 g. de xylénol sont récupérés. Soit 45,9 % du produit engagé.

Méthode B :

Quantités engagées :

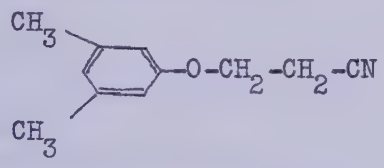
50 g. de xylénol (0,4 mole)
150 cc d'acrylonitrile
5 cc de Triton B.

Produit obtenu :

-64 g. de produit jaune insoluble dans la soude (Rendement 89,2 %).

-une petite quantité de xylénol est récupérée.

Le solide insoluble dans la soude est l'éther attendu, le β (diméthyl-3,5-phénoxy)-propionitrile :



Caractéristiques de cet éther :

Après recristallisation dans l'alcool à 50 % et passage au noir : F = 82°.

Analyse élémentaire :

	C	H	N
trouvé %	75	7,56	8,02
calculé % pour $C_{11}H_{13}ON$	75	7,38	7,95

Xylénol 1:2:4 :

Nous n'avons employé ici que la Méthode B :

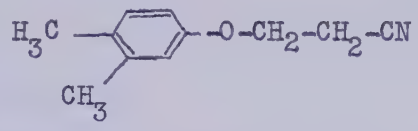
Quantités engagées :

50 g. dexylénol (0,4 mole)
150 cc d'acrylonitrile
5 cc de Triton B

Produit obtenu :

-70 g. de cyanoéthyléther jaune clair. F = 52° soit 97,6 % de rendement.

Ce produit insoluble dans la soude diluée est bien le β (diméthyl-3,4-phénoxy-1)-propionitrile :



Point de fusion du produit pur : (recristallisé dans l'alcool à 70 %) :

F = 55°

Analyse :

	C	H	N
trouvé %	75,67	7,69	8,02
calculé pour $C_{11}H_{13}ON$	75	7,38	7,95

Xylénol 1:4:5 :

Méthode A :

Quantités engagées :

61 g. de xylénol (0,5 mole)
0,7 g. de sodium
26,5 g. d'acrylonitrile (0,5 mole)

Résultat :

-28 g. de produit de départ sont récupérés (45,9 %)
-17 g. de liquide insoluble dans la soude diluée
E_{13} = 171 - 172°
Rendement : 19,4 %.

Méthode B :

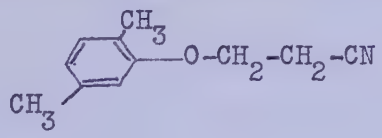
Quantités engagées :

50 g. de xylénol (0,4 mole)
150 cc d'acrylonitrile.
5 cc de Triton B.

Résultat :

-11 g. de xylénol récupéré, soit 22 %.
-47 g. de cyanoéthyléther liquide
E_{20} = 177°
Rendement 65,5 %

L'éther obtenu est le β (diméthyl-2,5-phénoxy-1)-propionitrile :



Caractéristiques :

E_{12} = 171 - 172°

$n_D^{18,5}$ = 1,5181 R_M observée : 51,6

$d_4^{I\,9,4}$ = 1,0277 calculée : 50,86

Analyse : ($C_{11}H_{13}ON$)

	C	H	N
trouvé %	75,41	7,49	8,09
calculé %	75	7,3	7,95

Xylénol 1:3:4 :

Méthode A :

Quantités engagées :

31 g. de xylénol (0,26 mole)
0,4 g. de sodium
14 g. d'acrylonitrile (0,26 mole)

Résultat obtenu :

-On isole 6 g. (13 % environ) d'une huile qui cristallise après sèchage sous vide, en donnant un solide fondant à 39°.
-20 g. de phénol engagé sont récupérés (64,5 %).

Méthode B :

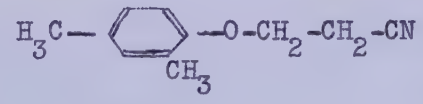
Quantités engagées :

50 g. de xylénol (0,4 mole)
150 cc d'acrylonitrile
5 cc de Triton B.

Résultat :

-44 g. de liquide incolore, insoluble dans la soude, distillant à 168-169° sous 15 mm. Ce liquide cristallise bientôt en aiguilles fondant à 39-40°.
Rendement : 61,3 %

L'éther obtenu est bien le β (diméthyl-2,4-phénoxy-1)-propionitrile :



F = 39-40°

Analyse :

	C	H	N
trouvé %	75,20	7,49	7,96
calculé %	75	7,38	7,95

Xylénol 1:5:6 :

Le produit a été additionné uniquement suivant la méthode B.

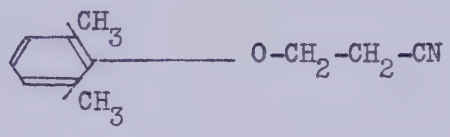
Quantités engagées :

50 g. de xylénol (0,4 mole)
150 cc de nitrile acrylique
5 cc de Triton B.

Résultat obtenu :

On obtient à la distillation
30 g. de liquide incolore
E_I = 165-166°
Rendement 42,1 %

L'éther obtenu est le β (diméthyl-2,6-phénoxy)-propionitrile :



Caractéristiques :

n_D^{20} = 1,4998 R_M observée : 50,1

d_4^{20} = 1,0287 calculée : 50,86

Analyse : $C_{11}H_{13}ON$

Teneur en azote trouvée : 7,98 %
calculée : 7,95 %

Les éthers de xylénols décrits ici nous ont servi à l'étude de la préparation des dérivés bromés des acides obtenus dans leur hydrolyse.

Addition des nitrophénols :

a) Préparation du métanitrophénoxy-propionitrile :

Les méthodes A et B donnent sensiblement le même résultat.

Méthode A :

Quantités engagées :

30 g. de m. nitrophénol (0,216 mole)
0,5 g. de sodium
11,5 g. d'acrylonitrile (0,21 mole)
Température 120 - 140°
Durée 15 heures

Résultat :

- 8 g. de produit insoluble dans la soude. Cristaux jaunâtres
F = 95 - 96°
Rendement 20 % de la théorie.
- La majorité du produit de départ resté intact est récupérée.

Méthode B :

Quantités engagées :

52 g. de m. nitrophénol (0,36 mole)

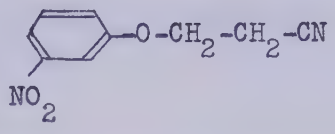
Résultat :

16 g. de produit brut
F = 97°

130 cc d'acrylonitrile
5 cc de Triton B

Rendement : 23,1 %

L'éther obtenu dans les deux cas est le β (nitro-3-phénoxy-1) -propionitrile :



Après recristallisation dans l'alcool à 70 %; le nitrile est un solide incolore, bien cristallisé, fondant à 97°.

Analyse : $(C_9H_8O_3N_2)$

	C	H	N
trouvé %	56,11	4,46	14,5
calculé %	56,25	4,16	14,5

b)- Essai d'addition de l'orthonitrophénol :

Méthode A :

Quantités engagées :

50 g. de nitrophénol (o) (0,36 mole)
0,5 g. de sodium
19 g. d'acrylonitrile (0,36 mole)

Résultat

Après évaporation sous pression réduite de l'acrylonitrile libre, l'ensemble du mélange réactionnel se dissout dans la soude très diluée en donnant une solution rouge limpide.

La réaction d'addition n'a manifestement pas eu lieu. Par acidification de la solution alcaline, le nitrophénol précipite. Il est entraîné à la vapeur, filtré, séché et pesé.

F = 44,5°. Il s'agit donc bien du nitrophénol de départ.

Essai d'addition du para nitrophénol :

Pour les mêmes quantités engagées et par la même méthode, nous obtenons dans ce cas, le même résultat négatif que pour l'ortho nitrophénol.

Le para nitrophénol est récupéré en presque totalité.

F = 112 - 113°

Essais d'addition des hydroxy-benzaldéhydes :

Les méta et para hydroxybenzaldéhydes ont été engagés à l'image du salicylaldéhyde, additionné lui-même par BACHMAN et LEVINE (52).

Métahydroxybenzaldéhyde :

Quantités engagées (Méthode B) :

30 g. de dérivé hydroxylé (0,246 mole)
150 cc d'acrylonitrile
5 cc de Triton B.

Résultat obtenu :

Après trente heures de reflux, l'acrylonitrile en excès est distillé et le reste est évaporé sous vide. La masse résiduelle est entièrement soluble dans la soude diluée. Après un repos prolongé, cette masse, exempte d'azote, cristallise, en donnant un solide fondant à 100° , qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 104 - 105°.

C'est le métahydroxybenzaldéhyde de départ.

Poids récupéré : 25 g. (83 % environ).

Parahydroxybenzaldéhyde :

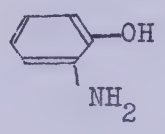
Un essai identique a été effectué dans ce cas. Il est inutile de répéter la description précédente.

Le solide obtenu fond, après recristallisation à 114 - 115°.

C'est le produit de départ, exempt d'azote.

Addition des amino-phénols :

a) Ortho aminophénol :



Méthode B

Quantités engagées :

21,8 g. d'aminophénol (0,2 mole)
106 g. de nitrile acrylique (2 mole)
2,5 cc de Triton B
Durée : 24 heures à reflux

Résultat :

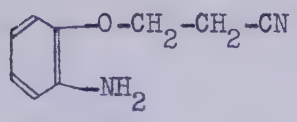
10 g. de produit solide verdâtre
F = 125°
Après deux recristallisations dans l'alcool à 96°
F = 130°

Analyse :

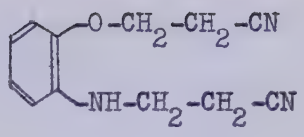
-produit insoluble dans la soude diluée, soluble dans l'acide chlorhydrique dilué.

-Teneur en azote trouvée : 19,72 %.

Teneur en azote calculée pour



% N = 17,2



% N = 19,53

Analyse élémentaire :

	C	H	N
trouvé %	66,93	6,19	19,72
calculé pour le dérivé dicyanoéthylé $C_{12}H_{13}ON_3$	67	6,05	19,53

Nous obtenons donc le dérivé dicyanoéthylé avec un rendement de 23 %.

b) Para-aminophénol :

(Méthode B)

Quantités engagées :

21,8 g. d'aminophénol (0,2 mole)
106 g. d'acrylonitrile (2 moles)
2,5 cc de Triton B
Durée de reflux : 24 heures

Résultat :

- 13 g. de solide jaune.
F = 120 - 121°
(recristallisable dans l'alcool)
Rendement : 32,3 %.

Analyse :

-produit insoluble dans la soude diluée, c'est donc un éther phénolique.

-la teneur en azote nous permet déjà de choisir parmi les dérivés cyanoéthylés possibles.

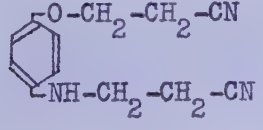
% N trouvé : 19,73.

Teneur en azote du monocyanoéthyléther : 17,2 %

Teneur du dérivé dicyanoéthylé ..... : 19,53 %

Teneur du dérivé tricyanoéthylé ..... : 20,99 %

Il paraît donc bien s'agir du dérivé suivant :

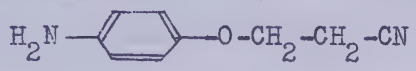


β (cyanoéthoxy-4-anilino)-propionitrile.

Vérification (analyse élémentaire) :

	C	H	N
trouvé %	66,8	6,6	19,73
calculé pour $C_{12}H_{13}ON_3$	67	6,05	19,53

c) Essai de préparation du β (amino-4-phénoxy-1)-propionitrile :



1) Préparation de la base de Schiff du para aminophénol :
(selon PHILIPP (53).

Les quantités stoechiométriques de benzaldéhyde et de para aminophénol sont mélangées dans l'alcool. Par dilution à l'eau, le benzylidène para aminophénol précipite. Après recristallisation dans l'alcool, ce produit fond à 181°.

2) Addition de cette base sur l'acrylonitrile :
(Méthode B).

Quantités engagées :

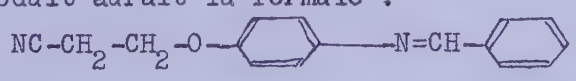
20 g. de benzylidène para aminophénol
200 cc d'acrylonitrile
3 cc de Triton B
(Ebullition : 24 heures)

Résultat :

13 g. de solide jaune insoluble dans la soude à 2 % à froid, et titrant 11,5 % d'azote.

Teneur en azote du β (benzylidène-amino-4-phénoxy-1)-propionitrile : 12,1 %).

Ce produit aurait la formule :



Cette base est hydrolysée par ébullition en présence d'acide chlorhydrique à 10 %. Le benzaldéhyde est entraîné à la vapeur. Par addition de soude diluée à la solution acide finale clarifiée, un solide brun précipite.

Le solide blanc jaunâtre que l'on obtient par filtration et recristallisation dans la ligroïne, fond à 100-101°.

Rendement 10 % de la quantité théorique de cyanoéthyléther à obtenir.

Analyse :

Ce produit est différent du dérivé d'addition du para-aminophénol libre (F. = 120 - 121°).

Point de fusion de mélange des deux : 84 - 85°.

Il est, par ailleurs, soluble dans les acides dilués et sa solution reste limpide dans l'action de l'acide nitreux à froid. La solution du sel de diazonium ainsi préparée se colore en rouge par addition d'une solution alcaline de β naphtol. Le groupe $-NH_2$ est donc libre.

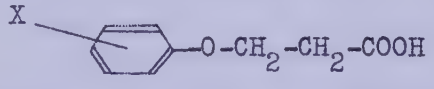
Analyse élémentaire :

	C	H	N
trouvé %	65,9	6,33	17,35
calculé pour $C_9H_{10}ON_2$	66,7	6,17	17,2

CONCLUSION :

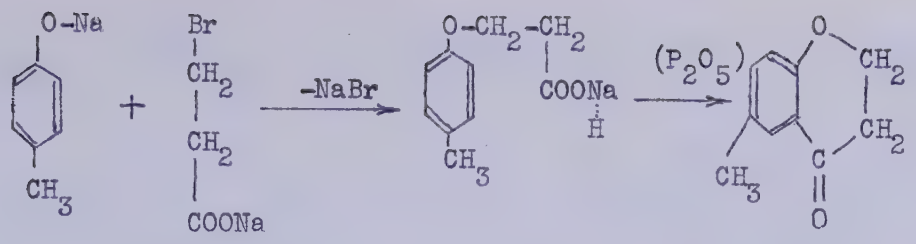
La réaction de cyanoéthylation est applicable à la plus grande partie des produits phénoliques. Elle est toutefois empêchée dans le cas où le phénol engagé est porteur d'un reste électronégatif. Cet empêchement est moins marqué pour un dérivé méta : si le méta hydroxybenzaldéhyde ne nous a donné aucun résultat, le méta nitrophénol a donné un rendement d'addition non négligeable.

Chapitre II : Acides β aryloxypropioniques :

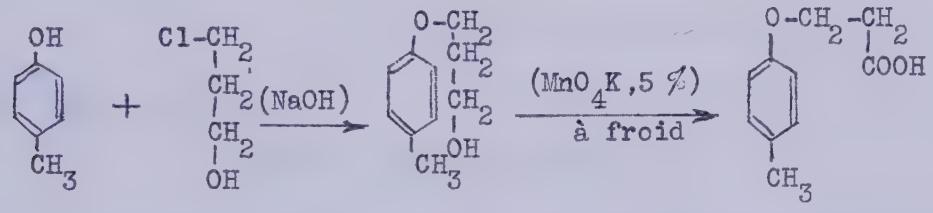


Si l'acide β phénoxy-propionique est bien connu, et depuis fort longtemps, ses dérivés substitués le sont moins. Les dérivés substitués de l'acide α phénoxypropionique sont beaucoup mieux décrits.

Les acides β (méthyl-phénoxy)-propioniques sont les seuls à avoir fait l'objet d'études détaillées. L'acide β (méthyl-4-phénoxy-1)-propionique apparaît en 1924. KROLLPFEIFFER et SCHULTZE (63) le préparent par l'action de l'acide β bromopropionique sur le paracrésol en milieu sodique, dans le but de le cycliser en 6-méthyl-chroménone :



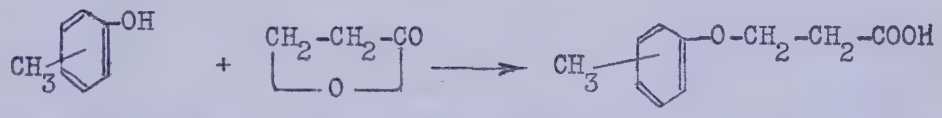
La même année, POWELL et JOHNSON (64) préparent cet acide, et son isomère méta, par oxydation permanganique de l'alcool correspondant (rendement 41 %) obtenu lui-même par action du β chloropropanol sur le crésol en présence de soude :



Les acides para et méta méthylés conduisent respectivement à la 6-méthyl et la 7-méthyl-chromanone par cyclisation.

Signalons que le dérivé ortho méthylé n'a pu être préparé par la même voie.

Plus récemment, (1949), GRESHAM, JANSEN (65) obtiennent les deux acides déjà décrits et leur isomère ortho par action de la β propiolactone sur les trois crésols, avec des rendements faibles (13 à 17 %):



Les mêmes auteurs préparent également de cette façon, l'acide β (diméthyl-3,5-phénoxy-1)-propionique avec un rendement de 16,2 %. Parmi les isomères diméthylés, cet acide paraît être le seul décrit.

Nous avons repréparé ces mêmes acides par hydrolyse de leurs nitriles obtenus au chapitre précédent. Les produits préparés sont identiques à ceux de la littérature. L'hydrolyse se fait au moyen de l'acide chlorhydrique concentré de la même façon que pour les cyanoéthyléthers aliphatiques. L'acide acétique pur a été pris comme solvant. Etant donné les rendements intéressants que donne la cyanoéthylation, et ceux, également excellents, de l'hydrolyse, cette voie est commode pour atteindre tous les acides β phénoxy-propioniques substitués, dérivant de produits phénoliques pouvant être cyanoéthylés.

Les mêmes produits pourraient être obtenus par addition des phénols sur l'acide acrylique, mais cette réaction ne paraît pas être pratiquée.

Nous avons, de plus, préparé les acides β (diméthyl-phénoxy)-propioniques dérivés des cyanoéthyléthers des divers xylénols. Ces acides donnent par action du brome, les acides β (mono- ou di-bromo-diméthyl-phénoxy)-propioniques décrits au chapitre suivant.

L'acide β (nitro-phénoxy)-propionique a été préparé de la même manière, comme terme de caractérisation du β (nitro-3-phénoxy-1)-propionitrile.

Nous avons eu connaissance, tout récemment, du travail de thèse de A. GUYOT (Janvier 1957) qui obtient, par hydrolyse de quelques aryloxy-propionitriles, les acides dérivés, en particulier, des trois crésols. Cette hydrolyse est pratiquée au moyen de l'acide chlorhydrique dilué, par ébullition prolongée, sans solvant, et ne donne que des rendements moyens en acides, ceux-ci devant être séparés du nitrile n'ayant pas réagi.

Cette séparation n'a jamais été nécessaire dans notre cas, la totalité du nitrile étant généralement hydrolysée après deux à quatre heures de chauffage modéré.

PARTIE EXPERIMENTALE :

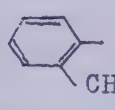
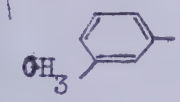
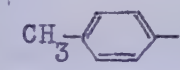
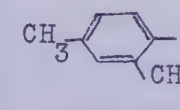
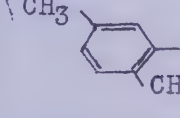
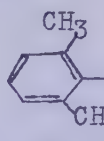
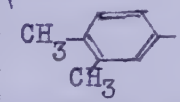
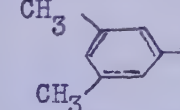
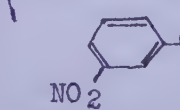
PROCEDE GENERAL D'HYDROLYSE

0,5 mole de nitrile et 100 cc d'acide chlorhydrique concentré sont placés dans un ballon muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant et d'un thermomètre. Le mélange est agité et chauffé à 95-98°. On y ajoute alors la quantité d'acide acétique pur nécessaire à l'obtention d'une solution des deux réactifs qui jusque là étaient répartis en deux phases. Cette solution est chauffée ensuite pendant quatre ou cinq heures à la température indiquée. La réaction est arrêtée lorsqu'une prise de la solution se dissout entièrement dans un excès de soude diluée. Il ne reste alors plus de nitrile.

Le mélange, refroidi, se prend en masse par précipitation de l'acide attendu et du chlorure d'ammonium. On dilue par trois volumes d'eau. Le chlorure d'ammonium repasse en solution et il ne reste plus en suspension que l'acide que l'on filtre, lave à l'eau et redissout dans l'eau chaude. Par recristallisation, après un passage éventuel de la solution chaude au noir animal, l'acide se présente en général en paillettes brillantes. Le produit incolore est filtré, séché, pesé et analysé.

Le dosage d'acidité se fait très bien par la soude N/10 en solution aqueuse-alcoolique et en présence de phénolphtaléine.

Les différents acides obtenus figurent au Tableau II suivant, comportant les quantités engagées, les conditions opératoires, les rendements et les critères de pureté de ces acides.

Acides obtenus	Produits engagés			durée (h)	acide Obt. (g)	Rdt %	F °C	pureté dosée % acide pur
	nitrile (g)	HCl cm^3	CH_3COOH (g)					
(méthyl-2-phénoxy-1)-propionique  (Note 2)	60	130	200	4	57	84,2	92,5	100,4
(méthyl-3-phénoxy-1)-propionique  (Note 2)	28	60	100	4	31	99	105	100,5
(méthyl-4-phénoxy-1)-propionique  (Note 2)	60	130	200	3	60	89,5	147	100,2
(diméthyl-2,4-phénoxy propionique 	20	50	60	3	20,5	92,5	120	100,1
(diméthyl-2,5-phénoxy) propionique 	20	50	60	3	21	94,8	114	99,3
(diméthyl-2,6-phénoxy) propionique  (Note 1)	20	50	60	3	12	54,2	48	99,6
(diméthyl-3,4-phénoxy) propionique 	20	50	60	3	20	90,3	156	99,2
(diméthyl-3,5-phénoxy) propionique  (Note 2)	20	50	60	3	19,5	88	87-88°	100,1
(nitro-3-phénoxy-1)-propionique 	3	15	5	2	3	90	113,5 114,5	99,8

NOTE 1 :

Cet acide β (diméthyl-2,6-phénoxy)-propionique est nettement plus délicat à isoler que les autres, étant donné son point de fusion. En suspension dans l'eau, il reste, le plus souvent, à l'état liquide; il faut donc l'extraire à l'éther, sécher la solution au sulfate de sodium, évaporer le solvant et sécher le produit sous vide jusqu'à ce qu'il cristallise.

NOTE 2 :

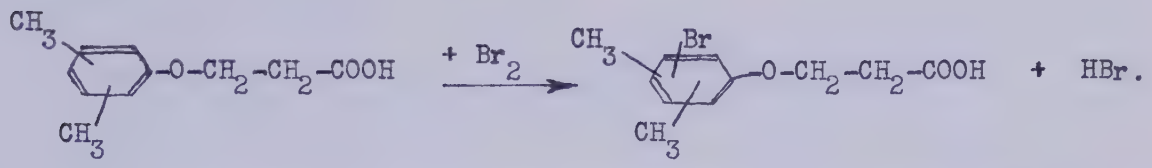
Selon la littérature, les acides β crésoxy-propioniques ont les points de fusion suivants :

ortho	: F =	91-92°	(GRESHAM (65).
méta	: F =	105°	(POWELL et JOHNSON (64).
para	: F =	147-148°	(POWELL (64).
		144-145°	(JANSEN (65).

L'acide β (diméthyl-3,5-phénoxy-1)-propionique fond à 86-87°, selon GRESHAM (65).

Chapitre 3 - Dérivés bromés des acides β (diméthyl-phénoxy)-propioniques :

Réaction générale :



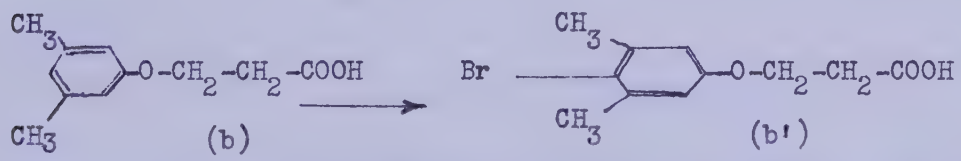
La bromuration des xylénols a été beaucoup étudiée. Elle conduit généralement, avec facilité, selon les proportions des réactifs, à des dérivés successivement mono-,di-ou tribromés dans les positions libres. Nous avons pensé préparer, par analogie, des dérivés bromés des acides β(diméthyl-phénoxy)-propioniques, comme dérivés de caractérisation de ceux-ci.

La bromuration, avec ou sans catalyseur, marche bien en ce qui concerne la fixation au noyau d'un ou de deux atomes de brome. La substitution, dans la dernière position restée libre, n'a pu être réalisée même en milieu très concentré au bain-marie bouillant, en présence de fer. Dans ces conditions, nous dépassons légèrement le stade du dérivé dibromé, mais le produit obtenu est quelque peu bromé en chaine. Il semble donc que la présence de deux substituants bromés sur le noyau, désactive suffisamment celui-ci pour que la troisième substitution n'ait plus lieu.

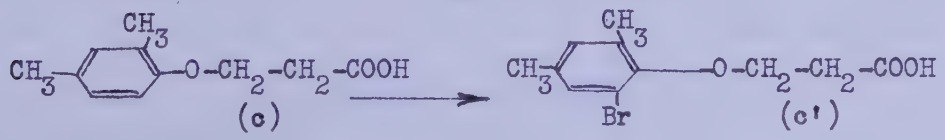
Malgré cet empêchement, les dérivés mono ou dibromés, suivant le cas, ont été isolés et semblent assez caractéristiques.

Ainsi, l'acide β (diméthyl-2,6-phénoxy-1)-propionique (a) traité par une quantité équimoléculaire de brome conduit facilement à un dérivé monobromé dont la structure n'est pas douteuse (a') :

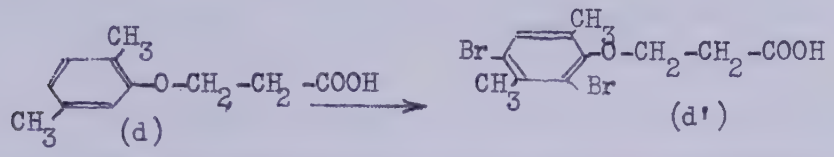
L'acide β (diméthyl-3,5-phénoxy-1)-propionique (b), traité par un excès de brome, conduit à un dérivé dibromé auquel nous pouvons donner la formule (b') :



Le dérivé monobromé de l'acide β (diméthyl-2,4-phénoxy-1)-propionique est également de structure assez certaine (c') :

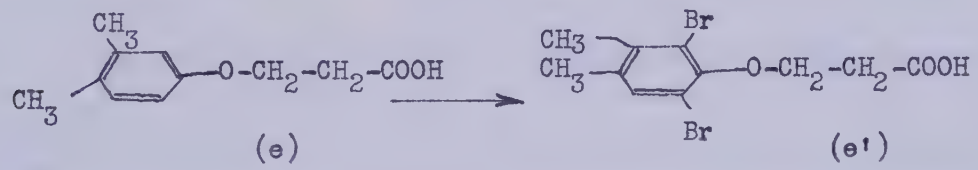


Quant au dérivé dibromé de l'acide β (diméthyl-2,5-phénoxy-1)-propionique (d), ce doit être normalement l'acide β (diméthyl-2,5-dibromo-4,6-phénoxy-1)-propionique (d') :



(d) (d')

Enfin, en nous basant, comme pour les dérivés précédents, sur les influences respectives des différents substituants sur l'activation du noyau et l'orientation donnée à la substitution, nous pouvons attribuer au dérivé dibromé de l'acide β (diméthyl-3,4-phénoxy-1)-propionique (e) la formule (e') :



(e) (e')

Quelles que soient leurs formules, ces différents dérivés bromés peuvent servir à caractériser l'un ou l'autre des acides diméthylés isomères. Il aurait été néanmoins intéressant de pouvoir donner aux acides bromés des preuves supplémentaires de structure. Mais nous n'avons pu, faute de temps, aborder ce problème assez complexe. Nous citerons donc seulement les dérivés bromés obtenus avec leur mode de préparation.

PARTIE EXPERIMENTALE :

Méthode de monobromuration :

4 g. (0,0206 mole) d'acide β (diméthyl-phénoxy)-propionique sont dissous à froid dans la quantité minima d'acétique glacial (20 et 30 cc.). Une solution de 3,3 g. de brome (0,0414 at.) dans le même solvant (20 cc.) est ajoutée à la première et le mélange est abandonné à l'obscurité pendant 30 minutes à la température ordinaire. Par dilution à l'eau (10 volumes environ), un produit amorphe, généralement jaune, précipite. Celui-ci, filtré, lavé à l'eau, est redissout à chaud dans l'acide acétique glacial à 50 % et recristallisé. Une deuxième recristallisation est effectuée dans le benzène. L'acide bromé est séché et analysé.

Méthode de dibromuration :

4 g. d'acide diméthylé sont dissous dans la quantité minima d'acide acétique pur. 10 g. de brome pur (0,124 mole) sont ajoutés à cette solution dans un récipient fermé que l'on abandonne ensuite à l'obscurité pendant une heure. On termine par un court chauffage à 50°, et laisse refroidir. Après dilution à l'eau, le produit dibromé est traité comme dans le cas précédent.

Analyse des produits bromés :

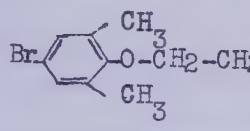
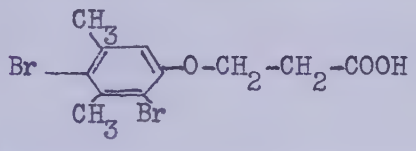
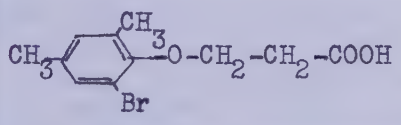
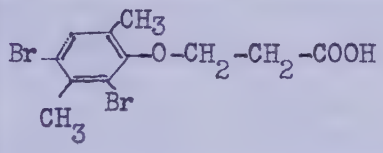
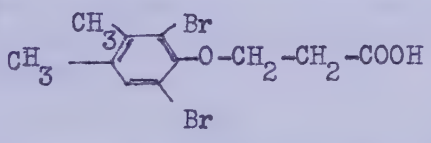
-Dosage direct de l'acidité par la soude N/10 en présence de phénol-phtaléine.

- Dosage du brome total par minéralisation à la bombe de Parr.

- Contrôle de l'absence de brome en chaîne par ébullition avec la soude N titrée, et dosage en retour par un acide titré. Compte de l'acidité propre des produits, nous n'avons pas remarqué de libération d'acidité pendant des essais d'hydrolyse.

Les atomes de brome sont donc bien fixés au noyau.

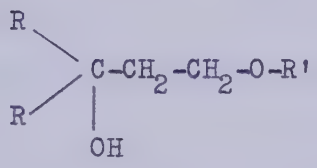
Produits bromés préparés :

	F	Br dosé %	Br théor. %	acidité mesurée (I)	acidité calculée (I)
	108°5	29,30	29,30	200,2	205
	154°-155°	45,7	45,45	156,2	159
	119°-122	29,10	29,30	208	205
	140°-141°	45,75	45,45	158	159
	146°-147°	45,4	45,45	153	159

(I) en mg. de KOH nécessaires pour neutraliser 1 g. de produit.

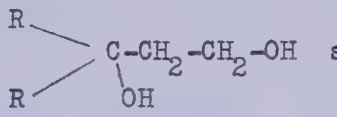
TROISIEME PARTIE

Chapitre 1 : Préparation des alcools tertiaires-éthers oxydes de la forme :

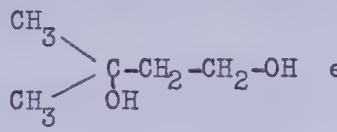


A-BIBLIOGRAPHIE :

Les diols β primaires-tertiaires, de formule générale

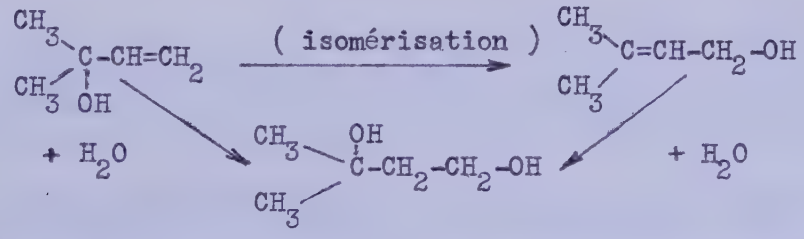
 sont relativement peu connus.

Le terme le plus simple, le méthyl-3-butanediol 1,3,

 est le seul à avoir été quelque peu étudié; du terme suivant, l'éthyl-3-pentanediol 1,3, on ne connaît que des dérivés substitués en 1 ou en 2 et les termes élevés ne sont pas décrits.

Le méthyl-3-butanediol 1,3, a été obtenu en 1892 par KONDAKOW (73) par hydrolyse potassique du méthyl-3-dichloro-1,3-butane, résultant lui-même de l'action de l'acide chlorhydrique fumant sur le diméthyl-allène. Cette obtention a été confirmée en 1896 par IPATIEFF (74) au départ du méthyl-3-dibromo-1,3-butane, d'origine parallèle.

Plus récemment, en 1951, LEBEDEVA et SCHUKOWSKAYA (75) ont obtenu ce même diol, mais avec des rendements insignifiants au cours de tentatives d'obtention de terpènes par action des acides sur le méthyl-2-butène-3-ol-2, celui-ci pouvant s'hydrater en diol, soit directement, soit par isomérisation en alcool primaire, lequel apparaît en faible quantité dans le milieu réactionnel :



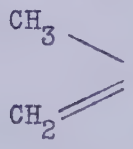
Le méthyl-3-butanediol-1,3- s'oxyde par le permanganate en acide β hydroxy-valérianique, à côté d'un peu d'acide glycolique (KONDAKOW) et se déshydrate en isoprène par passage sur alumine à 400-450°, ou par action de l'acide phosphorique sirupeux à 300° (OSTROMYSLENSKI 76).

Plus récemment, en 1948, LAFORGUE (77) a mis en évidence, dans la déshydratation partielle de ce diol par l'acide sulfurique à 5 % à l'ébullition, non seulement les alcools ∝ alcéniques attendus :

méthyl-2-butène-3-ol-2 $(CH_3)_2=C(OH)-CH=CH_2$

méthyl-3-butène-2-ol-1 $(CH_3)_2=C=CH-CH_2-OH$

mais aussi un alcool β alcénique, le méthyl-3-butène-3-ol-1

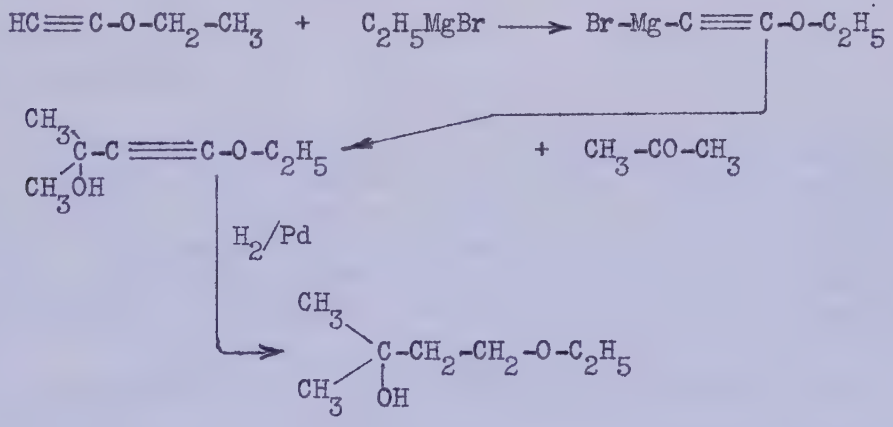


$C-CH_2-CH_2-OH$ et le dipentène accompagné d'autres terpènes.

D'autre part, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le diol, il obtient, à côté d'isoprène, un mélange de méthyl-butènes chlorés et de dichloro-méthyl-butanes.

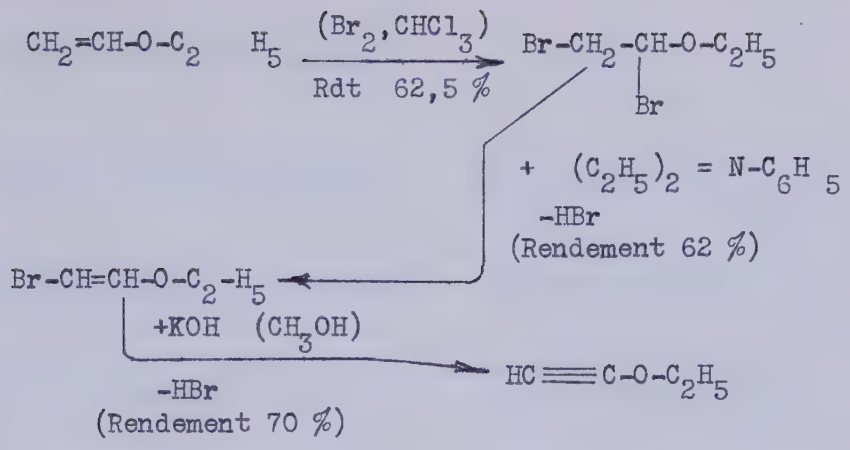
Parmi les dérivés du méthyl-3-butanediol-1,3, on connaît depuis longtemps le dérivé dichloré en position 2 obtenu par SMIRNOFF (78) en 1905, dans l'addition de l'acide hypochloreux sur le diméthylallène, et les mono- et diacétates préparés par réaction d'échange (LIPPINCOTT 79).

Du côté des éthers, il n'existe, à notre connaissance, que deux semi-éthers; l'un purement aliphatique, est obtenu en 1948 par SCHUKINA et RUBTSOV (80) par les réactions suivantes :

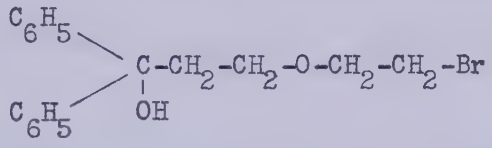


Les rendements de cette triple réaction sont assez bons. La préparation du magnésien acétylénique se fait à raison de 91,7 %. A partir de celui-ci, on obtient 63 % de l'alcool tertiaire acétylénique. Le rendement de l'hydrogénation finale ne nous est pas connu, mais il doit être bon.

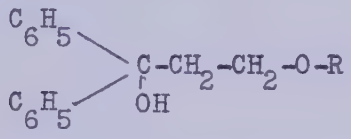
L'éthoxyacétylène de départ peut être lui-même préparé selon FAVORSKII et SCHUKINA (81) à partir du vinyl-éthyléther, de la manière suivante :



L'autre alcool-éther actuellement connu est obtenu par BUCKLE et SAUNDERS (30) dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur le β (fluoro-2 -éthoxy)-propionate d'éthyle. Le produit obtenu est le suivant :



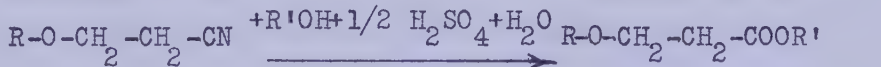
Par échange d'halogène, le brome a remplacé le fluor dans le carbinol. Ce dérivé mis à part, l'ensemble des éthers de la formule générale.

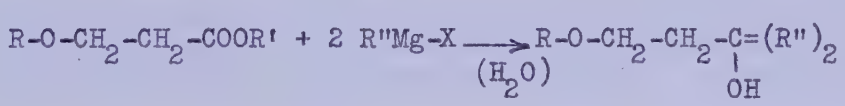


est inconnu de la littérature.

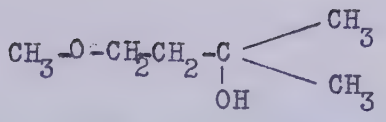
B - PARTIE THEORIQUE :

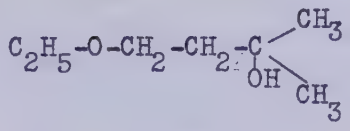
L'obtention du méthyl-2-éthoxy-4-butanol-2- comportant , selon SCHUKINA et RUBTSOV, trois réactions successives, indépendamment de la préparation de l'éthoxyacéthylène de départ, il nous est apparu que les semi-éthers de même type pouvaient être obtenus de façon beaucoup plus aisée et plus générale à partir des esters éthers-oxydes β résultant de l'alcoolyse des cyanoéthyléthers d'accès très facile, en traitant ces esters par des magnésiens :

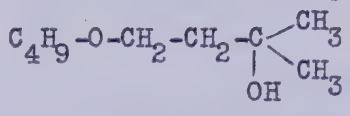


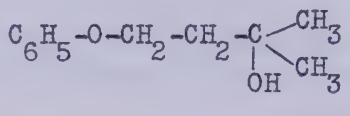


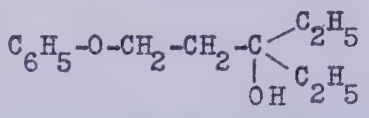
Une série de ces mono-éthers les plus simples de diols primaires-tertiaires a donc été préparée :

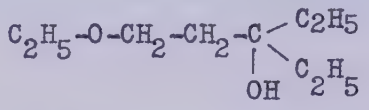
a) méthyl-2-méthoxy-4-butanol-2 - 

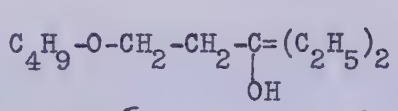
b) méthyl-2-éthoxy-4-butanol-2 

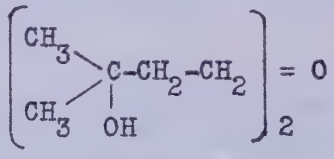
c) méthyl-2-butoxy-4-butanol-2 

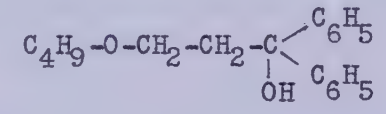
d) méthyl-2-phénoxy-4-butanol-2 

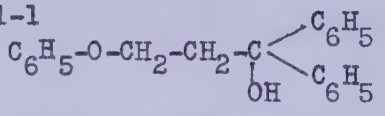
e) éthyl-3-phénoxy-5-pentanol-3 

f) éthyl-3-éthoxy-5-pentanol-3 

g) éthyl-3-butoxy-5-pentanol-3 

h) di(méthyl-3-hydroxy-3-butyl-)éther 

i)diphényl-1,1-butoxy-3-propanol 

j)diphényl-1,1-phénoxy-3-propanol-1 

Nos produits de départ, les cyanoéthyléthers sont obtenus avec d'excellents rendements d'après des méthodes bien connues de la littérature; pour les produits énumérés ci-dessus, nous partons du méthanol (a), de l'éthanol (b) et (f), du butanol (c), (g) et (i), du phénol (d), (e) et (j), et de l'eau (h) qui entrent en réaction avec l'acrylonitrile en présence de catalyseurs, conformément aux méthodes prescrites par MAC GREGOR et PUGH (21) pour les alcools aliphatiques (rendements respectifs 90,90 et 88 %) par BACHMAN et LEVINE (51) pour le phénol (70 %). Pour l'addition de l'eau, nous utilisons un compromis entre les méthodes de BRUSON (9) et de HOPFF et RAPP (82).

L'aloolyse des nitriles-éthers, nous l'avons vu, dans le cas du β (propynyloxy)propionate d'éthyle, se fait généralement avec de bons rendements en esters-éthers oxydes (50 à 70 %). Les caractéristiques des esters

obtenus sont peu différentes de celles des mêmes éthers préparés antérieurement par d'autres méthodes.

La réaction des magnésiens sur les esters est en elle même fort bien connue. Elle a été largement développée dans le domaine des esters-éthers oxydes α . BEHAL et SOMMELET, en 1904, préparent ainsi (83) à partir de l'éthoxyacétate d'éthyle, des éthers oxydes éthyliques possédant une fonction alcool tertiaire et répondant à la formule $R_2=C(OH)-CH_2-O-C_2H_5$.

Ces éthers oxydes dérivant du glycol ont ceci de particulier que l'action des déshydratants les transforme en aldéhydes de forme $R_2=CH-CHO$. Ce résultat de SOMMELET a incité plus tard BARDAN (84) à généraliser la question en faisant réagir divers éthers sels d'acides éthoxylés, de formule générale.

$$R'-CH(O-C_2H_5)-COOC_2H_5$$

Il a ainsi obtenu un grand nombre d'éthers oxydes éthyliques dérivant du même α glycol.

$$R_2=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH(O-C_2H_5)-R$$

Cet exemple a été suivi peu après par DARZENS et LEVY (85) qui appliquent la méthode à des produits de poids moléculaire élevé. Les rendements sont toujours bons.

Alors que ces esters-éthers oxydes sont très étudiés, il semble que, du côté des esters-éthers oxydes β , la réaction n'ait été utilisée que dans le seul cas bien particulier, du β (fluoro-2-éthoxy)propionate d'éthyle, dont nous parlons plus haut; le rendement n'est pas indiqué.

La réaction des dérivés organo-magnésiens ne présente aucune difficulté. Les esters réagissent bien, de façon exothermique. Après hydrolyse ménagée, l'alcool tertiaire attendu est obtenu avec des rendements de l'ordre de 50 à 85 %.

Nous pouvons, dès maintenant, comparer le méthyl-2-éthoxy-4-butanol-2 que nous obtenons par cette voie, à celui de SCHUKINA et RUBTSOV, obtenu à partir de l'éthoxy-acétylène :

$C_2H_5-O-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-OH$	Eb. t°	Eb. p (mm Hg)	d_4 (t°)	n_D (t°)	R_M calculée	R_M trouvée
OBTENU ici	59	12	0,893 (19°)	1,4185 (19°)	37,49	37,2
par SCHUKINA	65	16	0,8939 (20°)	1,4250 (20°)	37,49	37,75

La concordance est assez bonne en ce qui concerne le point d'ébul-

lition et la densité. L'indice de réfraction est sensiblement différent. Nous pensions que cela pouvait provenir de la présence d'une impureté dans notre produit, impureté qui pouvait être de l'acide acétique. En effet, l'hydrolyse du complexe magnésien est conduite de façon ménagée au moyen de cet acide, de façon à éviter la déshydratation, même partielle, de l'alcool tertiaire qui se produit quelquefois, dans les conditions ordinaires, en présence des acides forts dilués. Mais, malgré le traitement au carbonate de sodium nous n'avons toujours redistillé, après séchage, qu'un produit possédant des caractéristiques pratiquement identiques à celles que nous donnons ci-dessus. Par ailleurs, l'indice de saponification de notre produit est pratiquement nul; il ne contient pas d'ester de départ. Il semble donc assez pur. Il est cependant possible que le produit, très soluble dans l'eau, en contienne une petite quantité que nous n'avons pas pu éliminer.

Remarques sur la réactivité des différents esters vis-à-vis des différents magnésiens :

La facilité de réaction est essentiellement fonction de la nature du reste R de l'ester

$$R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOR'$$

et du reste R' de R'Mg-X.

Ainsi, dans le cas le plus simple,

$$(CH_3\text{-}Mg\text{-}Br + CH_3\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COO\,CH_3)$$

la réaction se fait le plus rapidement possible, à froid, avec un léger excès de magnésien (1,1 mole pour 0,5 mole d'ester). Mais lorsque l'on passe à l'éthoxy-,au butoxy- puis au phénoxy-propionate de méthyle, il faut agiter le mélange réactionnel de plus en plus longtemps et, dans le dernier cas, il est bon de prolonger la réaction au bain-marie.

Il en est de même quand, pour un même ester, nous augmentons la grandeur du reste R' du magnésien. En utilisant le bromure d'éthylmagnésium, puis le bromure de phénylmagnésium, il est nécessaire d'employer un excès de plus en plus grand du magnésien pour avoir un rendement convenable. Les quantités de produit engagé figurent dans la partie expérimentale, avec les rendements correspondants.

Etant donné les différences assez faibles de point d'ébullition entre les esters engagés et les alcools tertiaires résultants, nous avons intérêt à ce que la réaction soit la plus complète possible, le produit étant assez difficilement purifiable dans le cas contraire. Il est également préférable de travailler, dans tous les cas, sur les esters méthyliques qui ont le point d'ébullition le moins élevé.

Propriétés physiques des semi-éthers obtenus :

De l'observation des caractéristiques des produits préparés, nous pouvons dégager les faits suivants :

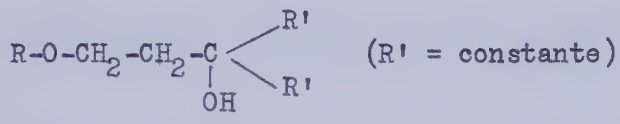
- En série aliphatique, ces produits sont tous liquides.

- Les produits résultant de la réaction d'un magnésien aromatique sont solides.

Tous ces alcools ont des propriétés physiques normales :

- Les quelques mesures de poids moléculaire que nous avons effectuées par cryoscopie dans le benzène, indiquent que ces produits ne sont pratiquement pas associés.

- Le point d'ébullition des liquides, ou le point de fusion des solides, croît régulièrement avec la grandeur de R dans une même série de formule



(R' = constante)

- Les indices de réfraction croissent aussi en fonction de la grandeur de R.

- La densité diminue lorsque R croît.

Solubilité :

Le méthyl-2-méthoxy-4-butanol-2 et le méthyl-2-éthoxy-4-butanol-2, les termes les plus simples de cette série, sont très solubles dans l'eau. Ces deux produits devront être extraits de leur solution aqueuse par l'éther, en continu, lors de leur préparation. La solubilité est beaucoup moins élevée pour l'éther butoxylé, elle est faible pour les dérivés phénylés.

Les diéthyl-alcoyl-carbinols sont moins solubles que leurs homologues diméthylés.

Tous ces produits sont, par ailleurs, solubles dans tous les solvants organiques usuels.

PARTIE EXPERIMENTALE -

Nous décrirons successivement les trois stades de la préparation des semi-éthers :

Réaction 1 : $R\text{-}OH + CH_2{=}CH\text{-}CN \longrightarrow R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN$

Réaction 2 : $R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN \longrightarrow R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOR''$

Réaction 3 : $R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOR'' + 2\ R'MgX$ (puis hydrolyse) $\longrightarrow R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(OH)(R')(R')$

1) Réaction 1 : cyanoéthylation des alcools

Il est inutile de répéter ici la préparation de chacun de nos

cyanoéthyléthers de départ. Nous reproduirons seulement les rendements obtenus dans chaque cas, ces rendements nous intéressant pour le calcul du rendement global en éther initial à partir de la quantité d'acrylonitrile engagée.

$R-O-\underset{\underset{CH_2-CN}{|}}{CH_2}$	$R=CH_3$	$R=C_2H_5$	$R=C_4H_9$	$R=C_6H_5$	$O=(CH_2-CH_2-CN)_2$
Rendement %	79,5	88-90	88-92	70	34,3

La préparation du di (β cyanoéthoxy) éther nécessite cependant une description plus complète; la méthode suivante est celle qui nous a donné le meilleur résultat :

Le mélange de 100 cc de dioxane (solvant) 8 moles d'acrylonitrile (424 g.) 80 cc de soude à 10 % et 1 g. de paraphénylène diamine (employée comme inhibiteur de polymérisation), est agité pendant 9 heures en maintenant la température à 60°. La solution est ensuite neutralisée à l'acide chlorhydrique dilué. Le polymère formé est filtré (2 à 3 %). Par distillation, l'acrylonitrile, puis le dioxane, sont récupérés, puis sous vide, nous distillons l'éther attendu :

$$E_{0,2-0,3} = 150 - 155°$$

Le rendement est de 34,3 %. Il est basé sur la quantité théorique de dinitrile à obtenir à partir de l'acrylonitrile engagé. Le rendement pratique est plus élevé; en effet, l'acrylonitrile restant est en grande partie récupéré.

Réaction 2 : Préparation des alcoxy- et aryloxy-propionates d'alcoyle :

La méthode d'alcoolyse utilisée est la même que celle décrite dans la première partie (Chapitre 2) à propos du β propynyloxy-propionate d'éthyle. Le rapport molaire entre les réactifs est conservé. Les caractéristiques de ces produits intermédiaires figurent au tableau suivant, avec, pour comparaison, celles des mêmes produits préparés par certains auteurs par addition de l'alcool de départ sur l'acrylate d'alcoyle correspondant :

$$R-O-CH_2-CH_2-COOR''$$

ESTERS d'alcoolyse	$R=CH_3$ $R''=CH_3$	$R=CH_3$ $R''=C_2H_5$	$R=C_2H_5$ $R''=CH_3$	$R=C_4H_9$ $R''=CH_3$	$R=C_6H_5$ $R''=CH_3$	$O(CH_2-CH_2-CO)_2$ OCH_3
Rdt %	18,6	60	65,4	75,3	85	40
E (p)	155-157° (745)	156° (748)	57-59° (16)	82-84° (14-17)	132-134°5 (13-14)	134-136° (15)
n_D (t°)	1,4038 (20°)	1,4059 (20°)	1,4048 (21°)	1,4140 (22;5)	1,5090 (20°)	1,4323 (19°)
d_4 (t°)	(/	0,9714 (20°)	0,9740 (21°)	1,0428 (20°5)	1,1085 (20°)	1,1180 (19°6)
Esters de la littérature références :	(69)	(69)	(69)	(69)	(69)	(36)
Rdt %	91	27	91	48	59	54
E (p mm Hg)	55° (23)	60° (20)	60° (20)	97° (23)	85° (0,4)	94-96° (4)
n_D (t°)	1,4022 (20°)	1,4049 (20°)	1,4050 (20°)	1,4152 (20°)	1,5071 (20°)	1,4288 (20°)
d_4 (t°)	1,0088 (20°)	0,9754 (20°)	0,9751 (20°)	0,9423 (20°)	1,1076 (20°)	1,1127 (20°)

- Tableau 3 -

Remarques : Les rendements de la littérature sont ceux de la réaction d'addition des alcools et du phénol sur l'ester acrylique correspondant, sauf dans le cas du di (β carbométhoxyéthyl) éther, où il s'agit de la réaction d'alcoolyse des nitriles.

Réaction 3 - Action des organomagnésiens sur les esters précédents.

A - Action du bromure de méthyl-magnésium :

Procédé Général :

La quantité désirée de magnésium en copeaux est dissoute dans

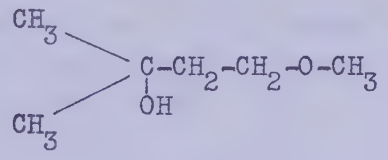
l'éther anhydre par la quantité correspondante de bromure de méthyle sec, préparé lui-même par la méthode habituelle : traitement d'une solution de bromure de potassium dans le mélange eau-méthanol, par l'acide sulfurique concentré. Le magnésien peut être préparé directement à la sortie du générateur, après passage du gaz dans l'eau, l'acide sulfurique puis sur chlorure de calcium et anhydride phosphorique. On peut aussi condenser l'halogénure et le distiller avant de le mettre en réaction.

Dans les deux cas, le magnésien est préparé dans un récipient à quatre tubulures, muni d'un tube d'arrivée de gaz plongeant dans l'éther, d'un réfrigérant ascendant, d'un thermomètre et d'un agitateur à soupape de mercure. Une saumure à -20° circule dans le réfrigérant équipé lui-même d'un tube de sortie garni de chlorure de calcium.

Le magnésien, une fois préparé, est refroidi dans un mélange glace-sel. Le tube d'arrivée de gaz est remplacé par une ampoule à robinet par laquelle nous introduisons l'ester méthylique ou éthylique en solution dans son volume d'étheranhydre. La réaction est violente. La température s'élève malgré le refroidissement et l'agitation. Chaque goutte de la solution d'ester tombant au sein de la solution magnésienne y provoque un trouble blanc qui augmente avec l'avance de la réaction. Après l'addition des 3/4 de la solution d'ester, on cesse de refroidir extérieurement et on agite encore deux heures à température ordinaire après addition du reste. L'agitation cessant, le milieu se sépare en deux phases, l'une, inférieure, très épaisse, l'autre, très légère, éthérée, au-dessus.

L'hydrolyse est ensuite effectuée en utilisant d'abord une petite quantité d'eau (20 cc) ajoutée goutte à goutte, sous bonne agitation et en refroidissant. On termine par l'addition d'acide acétique dilué jusqu'à réaction nettement acide. Le milieu se sépare, après un temps assez long, en deux couches limpides, que l'on sépare. La couche aqueuse est extraite à l'éther en continu pendant douze heures. La solution éthérée de l'alcool tertiaire est traitée par une solution concentrée de carbonate pour éliminer l'acide acétique. Elle est ensuite séchée sur carbonate de potassium anhydre et fractionnée. Le produit brut obtenu après départ du solvant est redistillé après un nouveau séchage. Ce mode opératoire a servi à la préparation des produits suivants :

-Méthyl-2-méthoxy-4-butanol-2 :



Quantités engagées :

76,8 g. de magnésium (3,15 at.)	198 g. de méthoxypropionate d'éthyle (1,5 mole).
1000 cc. d'éther anhydre	200 cc. d'éther anhydre
304 g. de bromure de méthyle sec (3,2 moles)	

Agitation deux heures avant hydrolyse.

Produit obtenu

108 g. de produit redistillé $E_{740} = 147°$

Rendement 61 % de la théorie.

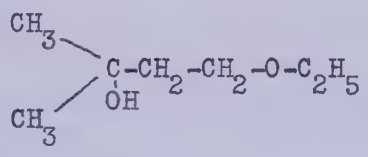
$n_D^{20} = 1,4143$ R_M observée = 32,78

$d_4^{21,4} = 0,9053$ calculée = 33,075

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, très soluble dans l'eau. Cette solubilité est la cause des pertes. Le bilan final de la préparation à partir de l'acrylonitrile de départ (réaction 1), peut s'exprimer par le rendement (en mole %) du produit final par rapport à la quantité de ce produit que nous devions obtenir théoriquement à partir d'une certaine quantité donnée d'acrylonitrile.

Ce rendement est ici de 31,11 % dans les meilleures conditions, c'est-à-dire en passant par l'ester éthylique. Ce rendement global est un des plus faibles que nous ayons obtenu. Il est dû à la grande solubilité dans l'eau de l'ester au deuxième stade et du produit final.

-Méthyl-2-éthoxy-4-butanol-2 :



Quantités engagées :

29 g. de magnésium (1,2 at.)
450 cc d'éther anhydre
115 g. de bromure de méthyle (1,2 mole)

61 g. (0,5 mole) d'éthoxy-propionate de méthyle
70 cc. d'éther anhydre.

Produit obtenu :

48 g. de liquide odorant $E_{20} = 64°$ $E_{12} = 59°$

Rendement = 78,7 % (à partir de l'ester engagé au troisième stade).

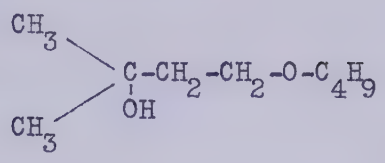
Le rendement en produit final calculé à partir de l'acrylonitrile engagé au premier stade, est de : 45,43 %.

Caractéristiques :

$n_D^{19} = 1,4185$ R_M observée = 37,2

$d_4^{19} = 0,8937$ calculée = 37,49

-Méthyl-2-butoxy-4-butanol-2



Quantités engagées :

8,5 g. de magnésium (0,35 at.)	25 g. de butoxypropionate de méthyle (0,156 mole)
200 cc.d'éther anhydre	30 cc. d'étheranhydre
34 g. de bromure de méthyle (0,36 mole)	

Durée de l'agitation : trois heures. L'extraction du produit à l'éther en continu, n'est plus nécessaire.

Produit obtenu :

20 g. d'un liquide fortement odorant, peu soluble dans l'eau $E_{15} = 85°$

Rendement = 80 %.

$n_D^{18,8} = 1,4249$ $\quad R_M$ observée = 47,17

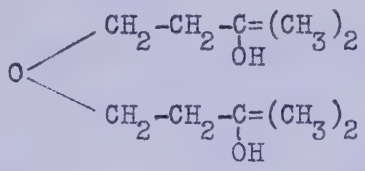
$D_4^{19,6} = 0,8683$ $\quad$ calculée = 46,93

Masse moléculaire mesurée = 155 (cryoscopie dans le benzène)

Masse réelle : 160

Rendement global 53,3 % d'alcool tertiaire à partir de l'acrylonitrile du premier stade.

-Di (méthyl-3-hydroxy-3-butyl)éther :



Quantités engagées :

40 g. de magnésium (1,65 at.)	56 g. de diester (0,295 mole)
450 cc. d'éther anhydre	100 cc. d'éther anhydre
157 g. de bromure de méthyle (1,65 mole)	

Réaction identique à la réaction générale, mais peu violente. Durée de l'agitation : trois heures.

Produit obtenu :

42 g. de diol-éther, très visqueux, incolore, peu odorant. $E_{20} = 149-150°$

Caractéristiques :

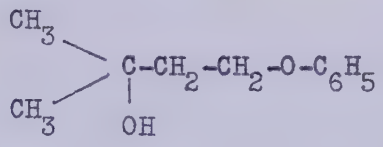
n_D^{21} = 1,4492 R_M observée = 52,86

d_4^{21} = 0,9645 calculée = 53,07

Le produit est très soluble dans l'eau. L'extraction continue doit être prolongée pendant deux jours, pour obtenir le rendement indiqué (75 %).

Le rendement global, par rapport à l'acrylonitrile du premier stade est de 10,6 %.

-Méthyl-2-phénoxy-4-butanol-2



Quantités engagées :

18 g. de magnésium (0,74 at.)
250 cc. d'éther anhydre
76 g. de bromure de méthyle (0,8 mole)

63 g. (0,35 mole) d'ester
70 cc. d'éther anhydre.

La réaction est effectuée ici sans refroidissement extérieur, en coulant l'ester lentement, de façon à maintenir une douce ébullition de l'éther.

Produit obtenu :

56 g. de liquide incolore, visqueux E_{18} = 147°

Rendement de la réaction : 85 %

Rendement global par rapport au premier stade : 50,6 %.

Caractéristiques :

n_D^{21} = 1,5122 R_M observée = 53,01

d_4^{21} = 1,0193 calculée = 52,56

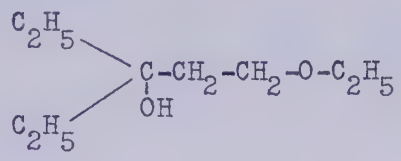
Masse moléculaire mesurée : 193 - Calculée : 180.

B - Action du bromure d'éthyle-magnésium :

La réaction est évidemment semblable à la réaction générale écrite plus haut, mais la préparation est plus facile et ne demande pas de montage spécial.

D'autre part, la réaction entre l'ester et le magnésien est plus modérée. Elle doit être prolongée par deux heures d'ébullition de la solution éthérée finale.

-Ethyl-3-éthoxy-5-pentanol-3 :



Quantités engagées :

36,4 g. de magnésium (1,5 at.)	61 g. d'éthoxypropionate de méthyle (0,5 mole)
400 cc. d'éther anhydre	70 cc. d'éther anhydre.
165 g. de bromure d'éthyle	

Produit obtenu :

44 g. de liquide incolore assez peu soluble dans l'eau.

Rendement : 55 %.

Rendement global par rapport à la quantité molaire d'acrylonitrile de départ : 33,5 %.

Caractéristiques :

E_{15} = 70-72°

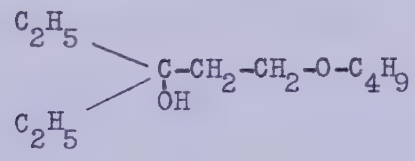
n_D^{19} = 1,4335

d_4^{19} = 0,8965

R_M observée = 46,43

calculée = 46,93

-Ethyl-3-butoxy-5-pentanol-3 :



Quantités engagées :

39 g. de magnésium (1,6 at.)	100 g. de butoxypropionate de méthyle (0,62 mole)
192,5 g. de bromure d'éthyle (1,76 mole)	100 cc. d'éther anhydre
350 cc. d'éther anhydre	

Produit obtenu :

74 g. (64 %) d'un liquide incolore E_{12} = 108-112°

n_D^{20} = 1,4316

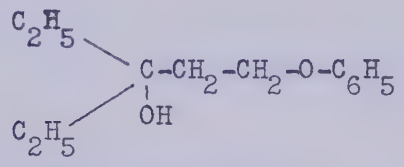
d_4^{18} = 0,8861

R_M observée = 55,17

calculée = 55,16

Rendement global par rapport au premier stade : 42,8 %.

- Ethyl-3-phenoxy-5-pentanol-3 :



Quantités engagées :

7,3 g. de magnésium (0,3 at.)	22 g. de phénoxy-propionate d'éthyle (0,122 mole)
250 cc. d'éther anhydre	300 cc. d'éther sec.
32,7 g. de bromure d'éthyle	

Chauffage pendant trois heures après le mélange des réactifs.

Produit obtenu :

La quasi totalité du produit de réaction distille à 172-175° sous 24 mm. C'est un liquide incolore, assez visqueux, insoluble dans l'eau.

Rendement : 63,1 % de la théorie.

Rendement global des trois réactions successives : 37,6 %.

$n_D^{19,5} = 1,5118$ $\qquad R_M$ observée = 61,80

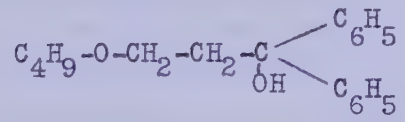
$d_4^{19,5} = 1,0118$ $\qquad$ calculée = 61,65

Masse moléculaire mesurée : 190 - Calculée : 208.

C) Action du bromure de phénylmagnésium :

La réaction du magnésien phénylé se fait aussi bien que les précédentes. Il n'est pas nécessaire de refroidir. L'ébullition de l'éther est maintenue pendant l'addition de l'ester. On agite encore pendant trois heures au bain-marie et le produit solide obtenu après hydrolyse cristallise par évaporation du solvant après séchage de la solution.

-Diphényl-1,1-butoxy-3-propanol-1 :



Quantités engagées :

9 g. de magnésium (0,37 at.)	25 g. de butoxypropionate de méthyle (0,156 mole)
58 g. de bromobenzène (0,37 m.)	25 cc. d'éther anhydre.
200 cc. d'éther anhydre	

Produit obtenu :

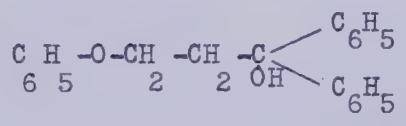
33 g. de produit blanc F = 73-73°5

Rendement = 74,5 %

Après recristallisation dans l'alcool à 60 % : F = 73,5-74°

Masse moléculaire mesurée : 272 - Théorique : 284.

-Diphényl-1,1-phénoxy-3-propanol-1 :



Quantités engagées :

14,6 g. de magnésium (0,6 at.)	38 g. de phénoxy-propionate de méthyle (0,211 mole)
94 g. de bromobenzène (0,6 mole)	
500 cc. d'éther anhydre	50 cc. d'éther anhydre.

Le mode opératoire est identique au précédent. Notons cependant la solubilité assez faible du produit dans l'éther. Il faut ajouter, lors des manipulations, un volume supplémentaire de ce solvant pour éviter une cristallisation prématurée du carbinol.

Produit obtenu :

40 g. de solide blanc F = 105°

Rendement : 65,2 % de la théorie.

Rendement global des trois stades = 38,8 % (par rapport à la quantité molaire d'acrylonitrile engagée au premier stade).

Recristallisé dans l'alcool, se produit finalement à 117-117°5.

Poids moléculaire mesuré dans le benzène : 327

" " théorique : 304.

CONCLUSION :

La réaction magnésienne, assez commode, nous permet donc de passer, des produits de la cyanoéthylation, à une série de produits nouveaux, les semi-éthers de diols primaires tertiaires. Les possibilités offertes par cette méthode sont illimitées. En faisant varier, en effet, l'ester engagé ou le dérivé organomagnésien utilisé, nous pourrions préparer d'innombrables alcools de cette série, dont nous donnons ici quelques représentants.

L'analyse de ces produits est assez délicate, ainsi que nous le verrons plus loin; il est en particulier difficile, sinon impossible, d'en préparer un dérivé solide.

Nous nous baserons donc, pour donner à ces produits la structure

d'alcools tertiaires, sur leur analyse élémentaire, puis sur une réaction analytique (réaction de Denigès). Enfin, les essais de déshydratation, s'ils ne conduisent pas à l'éther non saturé attendu, conduisent à des produits de dégradation dont la nature nous renseigne sur la structure de ces dérivés.

L'analyse élémentaire de nos produits figure dans le tableau ci-dessous.

Produit analysé	formule brute	% C trouvé	% C calculé	% H trouvé	% H calculé
méthyl-2-méthoxy-4-butanol-2	$C_6H_{14}O_2$	58,25	61,0	11,48	11,86
méthyl-2-éthoxy-4-butanol-2	$C_7H_{16}O_2$	62,0	63,63	12,06	12,12
méthyl-2-butoxy-4-butanol-2	$C_9H_{20}O_2$	66,6	67,5	12,47	12,5
Méthyl-2-phénoxy-4-butanol-2	$C_{11}H_{16}O_2$	72,87	73,33	8,89	8,88
di (méthyl-3-hydroxy-3-butyl) éther	$C_{10}H_{22}O_3$	62,15	63,15	11,56	11,57
éthyl-3-éthoxy-5-pentanol-3	$C_9H_{20}O_2$	67,5	67,5	12,54	12,5
éthyl-3-butoxy-5-pentanol-3	$C_{11}H_{20}O_2$	68,91	70,21	12,47	12,76
éthyl-3-phénoxy-5-pentanol-3	$C_{13}H_{20}O_2$	74,32	75	9,63	9,61
diphényl-1,1 butoxy-3-propanol-1	$C_{19}H_{24}O_2$	80,23	80,28	8,52	8,45
diphényl-1,1 phénoxy-3-propanol-1	$C_{21}H_{20}O_2$	81,66	82,89	6,74	6,57

ESSAIS DE PREPARATION DE DERIVES DE CARACTERISATION DES ALCOOLS-ETHERS

La fonction alcool tertiaire est, d'une façon générale, sinon difficile à mettre en évidence, du moins peu facile à analyser quantitativement. En effet, les dosages par acétylation, généralement employés pour les fonctions alcools primaires et secondaires, ont peu de signification dans le cas des alcools tertiaires, étant donné l'aptitude déshydratante des réactifs acétylants.

Nous avons cependant cherché à préparer à partir de nos alcools, des produits de caractérisation solides possédant un élément ou une fonction facilement dosable. De tels dérivés ont quelquefois été préparés dans la littérature. Ainsi, le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique ont parfois servi à préparer des acétates. Par exemple, un produit semblable au nôtre, le diacétone-alcool, est caractérisé par son acétate, préparé par exemple par GAULT et LUMBROSO (112). Leur rendement est de 31 %. Nous avons appliqué sans succès le mode opératoire de ces auteurs au méthyl-2-méthoxy-4-butanol-2.

La préparation des esters aromatiques a également été quelquefois utilisée dans un but de caractérisation. En particulier, WEITZMANN et BERGMANN (113) préparent le paranitrobenzoate du dibenzyl-1,1 chloro-3-propanol-1. Nous avons employé une méthode analogue à celle de ces auteurs, sans plus de résultat que lors de l'acétylation.

Les isocyanates de phényle et d'α naphtyle, celui-ci moins avide d'eau que celui-là, mis en présence de nos produits, ne conduisent pas à la formation d'uréthane; il semble que leur action soit plutôt déshydratante.

Il convenait également de tenter la préparation d'un allophanate. Le passage de l'acide cyanique dans une solution éthérée de l'alcool examiné n'aboutit qu'à la formation d'acide cyanurique.

Nous n'avons donc pas pu isoler de dérivés caractéristiques de ces semi-éthers. Leur structure d'alcools tertiaires est cependant démontrée par la réaction spécifique, purement qualitative, de Denigès (114). En effet, quelques gouttes de l'un quelconque de nos alcools, fournit, en présence d'une solution de sulfate de mercure, un précipité jaune caractéristique, dérivé du produit non saturé résultant de la déshydratation de l'alcool examiné. Le précipité ne semble pas avoir de formule bien définie, mais la réaction conserve son intérêt. Elle nous permet, en effet, de détecter la présence de l'un de nos alcools dans un de ses produits de réaction.

1) Essai d'acétylation :

11,8 grammes (0,1 mole) de méthyl-2-méthoxy-4-butanol-2 sont dissous dans 35 g. de pyridine. Cette solution, plongée dans un bain réfrigérant, est additionnée de 16 g de chlorure d'acétyle dissous dans 40 g. de chloroforme, en maintenant la température du mélange à -10°. Durée : 2 heures. L'addition terminée, le mélange est abandonné à température ordinaire, puis chauffé dix minutes à 60° et coulé finalement dans un mélange glace et acide

sulfurique. La couche chloroformique est séparée, lavée au bicarbonate, puis séchée sur carbonate de potassium anhydre 8 g. de produit de départ sont recueillis à la distillation E_{744} = 145-148°. Nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence d'un acétate.

2) Essai de préparation d'un paranitrobenzoate :

2 g. du même alcool et 4 g. de chlorure de paranitrobenzoyle sont chauffés à reflux dans le benzène (30 cc) et la pyridine (3 cc) pendant 3 heures. La solution est lavée trois fois à l'eau, trois fois au carbonate de sodium, puis à l'eau, et séchée sur carbonate de potassium anhydre. La solution benzénique, évaporée, laisse uniquement quelques gouttes d'alcool de départ. Le paranitrobenzoate ne s'est donc pas formé.

3) Essai de préparation d'une uréthane :

2 g. de méthyl-2-butoxy-4-butanol-2, 2 g. d'isocyanate d'α naphtyle, et 10 cc. de ligroïne lourde, sont mélangés, chauffés à 100° pendant 15 minutes, en vase clos et abandonnés à température ordinaire jusqu'à cristallisation d'un produit blanc qui, filtré, lavé à l'éther de pétrole et recristallisé dans le même solvant, fond à 250-252°. C'est l'α naphtylurée, produit de réaction secondaire. Il ne s'est pas formé d'uréthane de l'alcool considéré.

4) Essai de préparation d'un allophanate :

L'acide cyanurique sec, préparé de la manière habituelle de condensation du chlorure de sulfuryle sur l'urée est chauffé au rouge. L'acide cyanique provenant de la dépolymérisation est entraîné par un courant de gaz carbonique sec, vers une solution éthérée de 3 g. de semi-éther méthylique. Après un repos de 24 heures, le produit blanc floconneux qui s'est déposé, est filtré, lavé à l'éther, séché et analysé. Il s'agit de l'acide cyanurique, reformé par polymérisation.

% N trouvé : 31,8 $(HOCN)_3$: % N = 32,55

L'allophanate cherché aurait une teneur de 11,38 % d'azote.

5) Réaction de DENIGES avec le sulfate mercurique :

Quelques gouttes de l'un de nos alcools sont chauffées quelques minutes avec 10 cc d'une solution de sulfate de mercure, préparée au moyen de 50 g. d'oxyde de mercure, 200 cc. d'acide sulfurique et 1000 cc. d'eau. Le milieu se trouble, un abondant précipité apparaît.

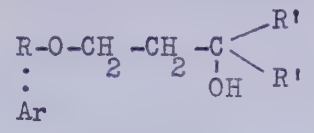
Selon DENIGES, le complexe formé aurait la formule :

$$R'' \equiv \left(O\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix} SO_4 \right)_3$$

Le mercure, dosé par la méthode de RUPP et NOLL rapportée dans MEYER (115), représente 71,7 % du poids du produit de réaction du méthyl-2-butoxy-4-butanol-2. Nous ne pouvons donner une formule au composé obtenu, mais la réaction conserve son intérêt qualitatif.

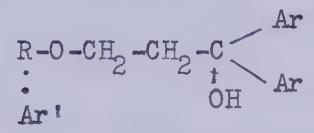
Nous pouvons séparer les alcools-éthers précédents en deux catégories différentes :

1 - Les alcools tertiaires de formule générale :



avec R' = radical alcoyle.

2 - Les produits aromatiques de type diphényl-alcoyl-carbinol :



En effet, les différences de propriétés chimiques sont marquées, entre les alcools tertiaires aliphatiques d'une part, et les diphényl-alcoyl-carbinols, d'autre part. En particulier, les modes de déshydratation utilisés dans la littérature pour les uns et pour les autres, sont assez différents.

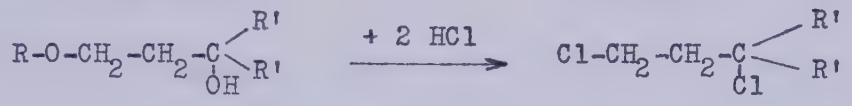
Nous tiendrons compte de cette distinction dans l'étude des propriétés chimiques de nos alcools (chapitres 2 et 3 suivants).

Chapitre 2 : Propriétés chimiques des alcools de la première catégorie

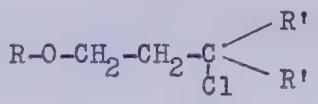
A - Action d'un hydracide sur les alcools tertiaires :

Nous avons entrepris l'étude des propriétés chimiques de nos semi-éthers par quelques essais de substitution du groupement -OH tertiaire par un halogène, réaction généralement aisée, qui se déroule ici de façon normale en présence d'un agent déshydratant.

Il est intéressant de signaler que cette réaction ne conduit pas, du moins avec l'acide chlorhydrique, au dérivé dichloré qui se formerait par une double substitution :



Les produits formés ont, au contraire, la teneur en chlore correspondant au dérivé de substitution du groupe -OH seul :



Aucun éther halogéné de ce genre n'est décrit dans la littérature. Il paraît donc possible d'y accéder par cette voie. A titre d'exemple, deux dérivés chlorés ont été préparés de cette façon.

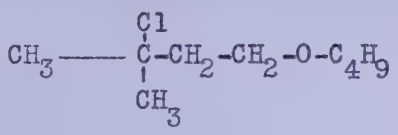
Mode opératoire utilisé :

Un courant de gaz chlorhydrique sec arrive au sein de l'alcool tertiaire contenant quelques grammes de sulfate de sodium anhydre. Celui-ci absorbe visiblement de l'eau. Il change en effet d'aspect pendant la réaction et se présente à la fin sous forme d'une pâte épaisse.

L'opération est conduite dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant ascendant, d'un tube d'arrivée de gaz plongeant au fond, et d'un thermomètre. Le milieu s'échauffe spontanément à 60-70° au début du passage du gaz. Quand la saturation est atteinte, la température diminue. Après une heure de passage lent à température ordinaire, puis trente minutes au bain-marie à 60-80°, le liquide réactionnel est filtré. Le filtrat est repris à l'eau, neutralisé au carbonate. Les deux couches sont alors décantées. La solution aqueuse est extraite à l'éther et l'extrait joint à la couche organique. Le produit halogéné est distillé sous pression réduite, après séchage de sa solution sur sulfate de sodium anhydre, et évaporation de l'éther.

Produits obtenus :

1) - Méthyl-2-chloro-2-butoxy-4-butane :



A partir de 20 g. (0,125 mole) de méthyl-2-butoxy-4-butanol-2, en présence de 5 g. de sulfate de sodium, nous avons obtenu, à la distillation, une seule fraction importante. Poids 17 g. environ.

Rendement : 76 %.

Caractéristiques et analyse : E_{10} = 79,5-80°5

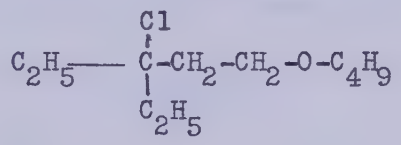
$n_D^{19,8}$ = 1,4299 R_M observée = 50,71

d_4^{20} = 0,9093 calculée = 50,27

Teneur en chlore trouvée : 19,4

calculée 19,88 pour $C_9H_{19}OCl$

2) -Ethyl-3-chloro-3-butoxy-5-pentane :



A partir de 18,8 g. de éthyl-3-butoxy-5-pentanol-3, en présence de 5 g. de sulfate de sodium anhydre, nous obtenons uniquement le produit chloré attendu.

Poids 13,5 g. Rendement 65 %.

Caractéristiques et analyse : E_{12} = 109-110°

n_D^{19} = 1,4442 R_M observée = 59,25

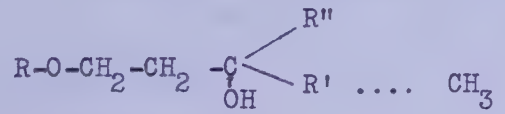
d_4^{19} = 0,9262 calculée = 59,5

Teneur en chlore trouvée : 17,2

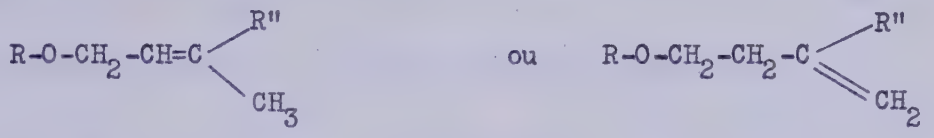
calculée : 17,19 pour $C_{11}H_{23}OCl$

B - Déshydratation des semi-éthers aliphatiques :

L'aisance d'obtention des semi-éthers de la forme :

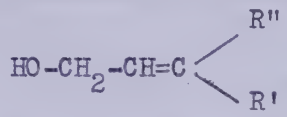


pose tout naturellement la question de leur déshydratation. Celle-ci devrait, en principe, nous conduire à des éthers qui peuvent être α ou β alcéniques, par exemple :



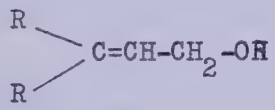
dérivant eux-mêmes des alcools correspondants.

La littérature concernant les alcools de la forme :



est un peu plus abondante que celle concernant les diols précédemment envisagés, et, la plupart du temps, ces dérivés n'ont pas été atteints à partir de ces diols, mais à partir de dérivés déjà non saturés.

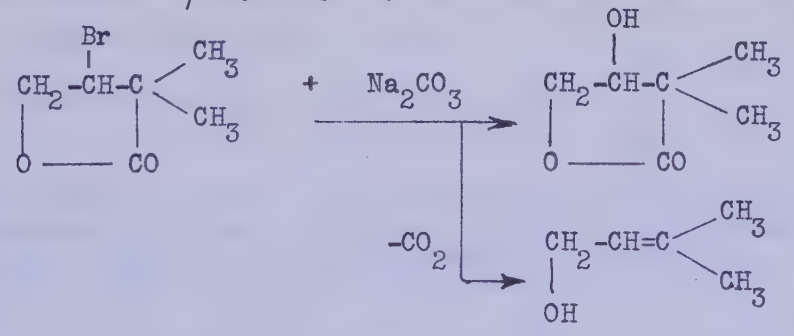
En raison du mode de formation même que nous avons proposé, les éthers non saturés qu'il y a lieu de considérer ont toujours les restes R' et R" identiques et un nombre impair de carbones :



et peuvent être considérés comme des alcools allyliques $\beta\beta$ disubstitués par un même reste.

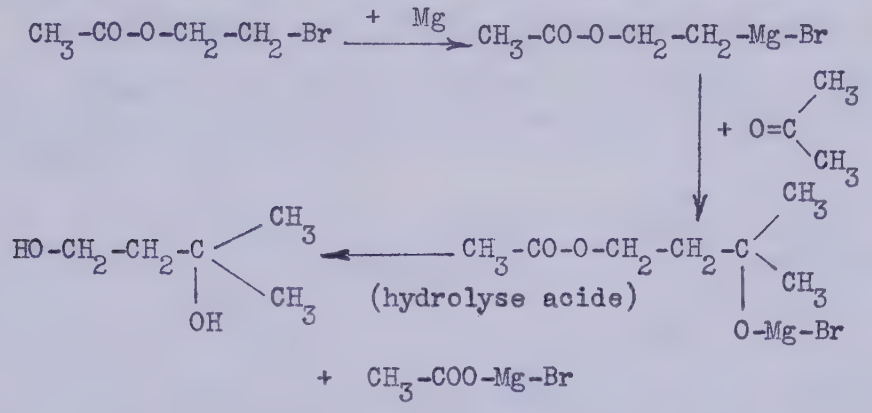
Le plus simple d'entre eux, le méthyl-3-butène-2-ol-1 est le mieux connu.

Il a été obtenu tout d'abord par COURTOT, en 1906 (86), dans l'action du carbonate de sodium en solution, sur la β bromo,α,α'diméthylbutyrolactone et à côté de β hydroxy,α,α'diméthylbutyrolactone



En 1936, DOEUVRE et DESMULE (87) pensent avoir atteint le même alcool dans la pyrolyse du géraniol. Par la suite, il a été obtenu par divers auteurs par isomérisation du diméthyl-vinyl-carbinol et avec des rendements toujours inférieurs à 20 % (NAZAROV, AZERBAEV et RAKCHEEVA en 1946 (88) ; LEBEDEVA et ALMASHI en 1952 et 1953 (89); et nous avons vu que LAFORGUE (77) l'obtient en faibles quantités à côté de ce même carbinol, dans la déshydratation du méthyl-3-butanediol-1,3.

En 1951, MILLER et NORD (90) préparent le même alcool par une réaction de type REFORMATSKY, mettant en jeu l'acétate de β bromoéthyle et l'acétone, catalysée par le magnésium et le chlorure mercurique, dans le tétrahydrofurane. On peut écrire la réaction de la manière suivante :



L'alcool en question a enfin été atteint aussi par hydrolyse de son acétate, obtenu, par exemple, par voie synthétique complexe à partir de l'isoprène (OROSHNIK et MALLORY en 1950) (92), ou par hydrolyse de son formiate préparé à partir du chlorure, $(CH_3)_2$= C=CH-CH_2-Cl (NAZAROV et collab. 93), résultant très probablement de l'addition d'acide chlorhydrique à l'isoprène. Les rendements sont toujours très faibles.

Cet alcool s'oxyde par le permanganate en acétone et acides glyoxylique et glycolique (COURTOT, OROSHNIK et MALLORY).

Les dérivés connus du méthyl-3-butène-2-ol-1, sont : la phényluréthane (COURTOT, MILLER et NORD); la p. bromophényluréthane (OROSHNIK), le dérivé dibromé (COURTOT) les esters, dont les plus courants sont l'acétate (COURTOT); OROSHNIK; YOUG et WEBB (91), le formiate (NAZAROV) le paranitrobenzoate (OROSHNIK). De nombreux esters sont préparés par action sur le chlorure de β β diméthylallyle des sels d'argent de très nombreux acides, par JONES (94).

Quelques éthers sont décrits :

L'éther éthylique, C_2H_5-O-CH_2-CH=C$(CH_3)_2$ a été le premier obtenu par IPATIEFF en 1899, dans l'action des alcalis alcooliques sur le méthyl-3-dibromo-1,3-butane, puis par la B.A.S.F. (1914) dans l'action de la potasse alcoolique sur le méthyl-3-bromo-1-butène (95) et enfin par CLAISEN (1922) dans l'action de l'éthylate de sodium sur le même bromhydrate d'isoprène. $(CH_3)_2$= C=CH-CH_2-Br (fixation en 1,4). (96)

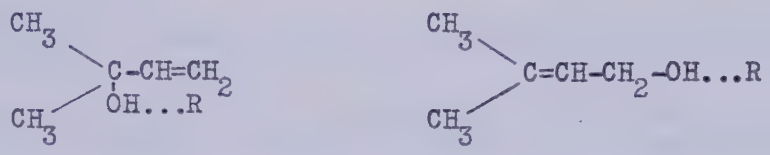
Cet éther est une huile incolore, décolorant l'eau de brome, s'hydrant aisément sur chlorure de palladium, en donnant principalement l'oxyde d'isoamyle et d'éthyle, et redonnant l'isoprène par passage à 400°, sous 55 mm., sur l'alumine.

L'éther méthylique, CH_3-O-CH_2-CH=C$(CH_3)_2$ a été tout d'abord

obtenu par SUPNIEWSKI (1928) dans l'action de la cyanamide calcique et d'une lessive de potasse diluée sur le monobromhydrate d'isoprène en solution dans le méthanol (97).

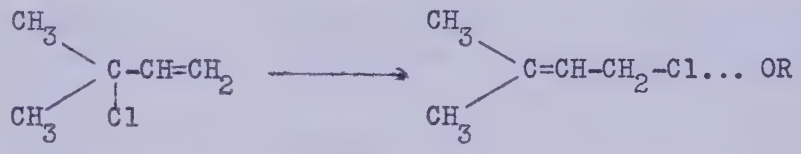
Par la suite, il a été atteint par des réactions d'isomérisation :

1) - Isomérisation et estérification simultanées du diméthyl-vinyl-carbinol par l'acide sulfurique et le méthanol, à côté de l'éther du carbinol (NAZAROV et coll.)



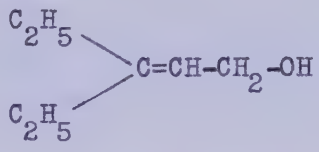
Cette méthode a permis de préparer aussi les éthers propyliques, isopropylique, butylique et isobutylique (98).

2) - Action du méthanol et du sodium sur le chlorure de diméthylallyle, avec isomérisation simultanée (ULTEE)

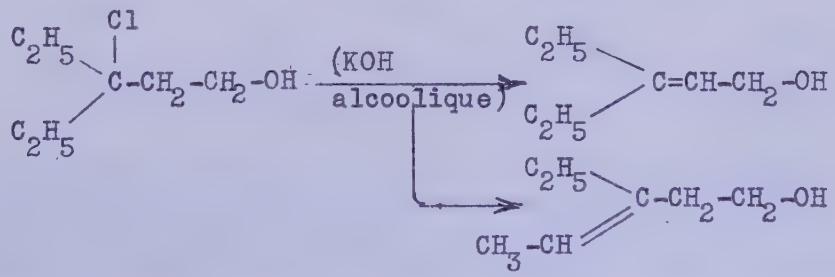


La même méthode a été employée directement sur le chlorure de diméthyl-3,3-allyle (99).

Le terme suivant de cette série des alcools à nombre impair de carbones est l'éthyl-3-pentène-3-ol-5.

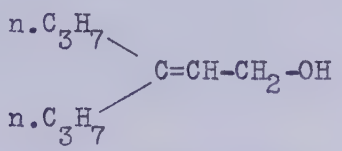


Il a peut être été obtenu par MOUREU et BARRETT, en 1921, par déchloruration, à la distillation sous pression réduite, du éthyl-3-chloro-3-pentanol-5, d'individualité d'ailleurs imprécise et pouvant donner deux alcools alcéniques différents : (100)



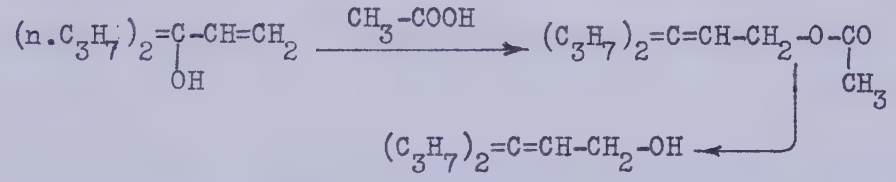
L'éther éthylique de cet alcool était connu depuis 1899, ayant été obtenu par IPATIEFF (101) dans l'action de la potasse alcoolique sur l'éthyl-3-dibromo-1,3-pentane, à côté de diéthylallène.

Le terme supérieur, le n. propyl-4-hexène-4-ol-6



a été préparé par LOCQUIN et SUNG (1922), par la réaction d'isomérisation précédemment signalée :

estérification du dipropyl-vinyl-carbinol par l'acide acétique et isomérisation simultanée en acétate primaire, suivie d'une saponification (102):

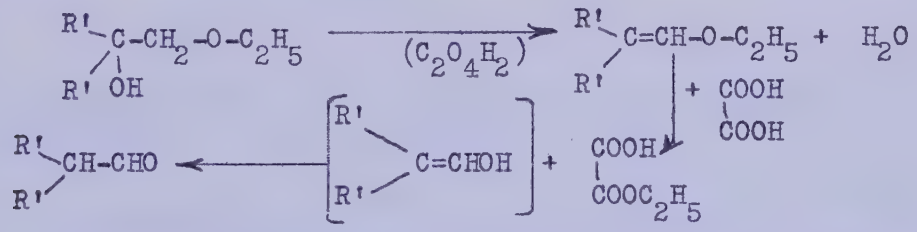


Cet alcool donne, par oxydation chromique, principalement la $\beta\beta$ dipropylacroléine, et, par réduction catalytique sur noir de platine, l'alcool β propylhexylique.

Aucun de ses éthers n'est décrit.

PARTIE THEORIQUE :

Si nous ne possédons que peu de renseignements sur les semi-éthers de β glycols, les semi-éthers d'α glycols ont fait l'objet de nombreuses publications. Ils conduisent, sous l'action des déshydratants, aux mêmes produits de déshydratation que les glycols correspondants. Cette réaction, effectuée principalement par BEHAL et SOMMELET (83), en présence d'acide oxalique anhydre par exemple, conduit à l'obtention d'un aldéhyde substitué, par la réaction suivante :

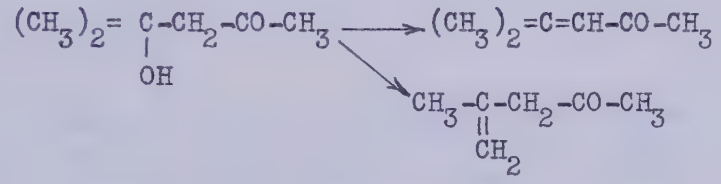


C'est d'ailleurs un mode de préparation de ces aldéhydes.

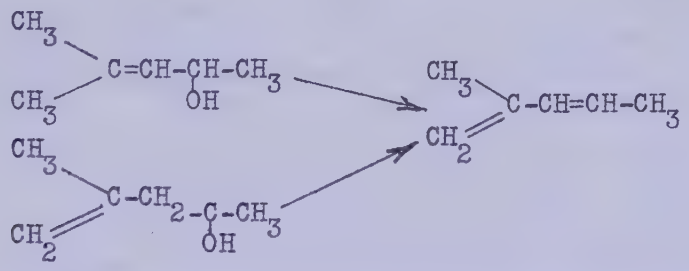
En ce qui concerne l'ensemble des alcools tertiaires, rappelons que leur déshydratation, réaction bien connue, conduit facilement à l'obtention de produits non saturés, en présence de catalyseurs, dont les plus fréquemment employés sont l'acide oxalique anhydre, l'acide sulfurique concentré,

les acides forts dilués, l'iode. La déshydratation par simple chauffage est possible, mais elle n'est généralement pas employée, car elle risque d'amener des réactions secondaires telles qu'isomérisation et polymérisation. Ces phénomènes risquant d'ailleurs de survenir à un degré moindre, en présence de catalyseur, à température plus basse, la déshydratation d'un alcool ne fournit donc que rarement un produit alcénique pur. La littérature nous fournit de nombreux cas d'obtention de deux isomères non saturés par déshydratation d'un alcool. Un exemple caractéristique est la déshydratation du diacétone-alcool en oxyde de mésityle, selon HIBBERT (103).

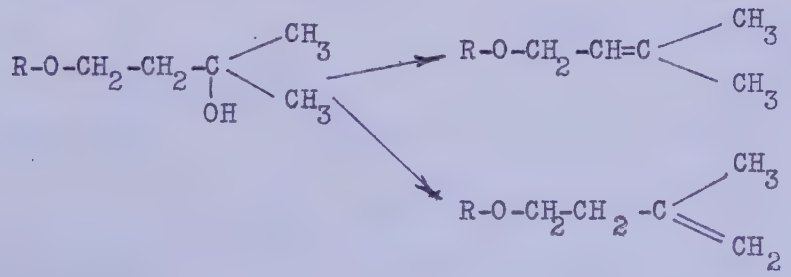
En présence d'iode, il se forme, à côté de l'oxyde de mésityle attendu, un peu de l'isomère, qui se transforme à la distillation en oxyde de mésityle :



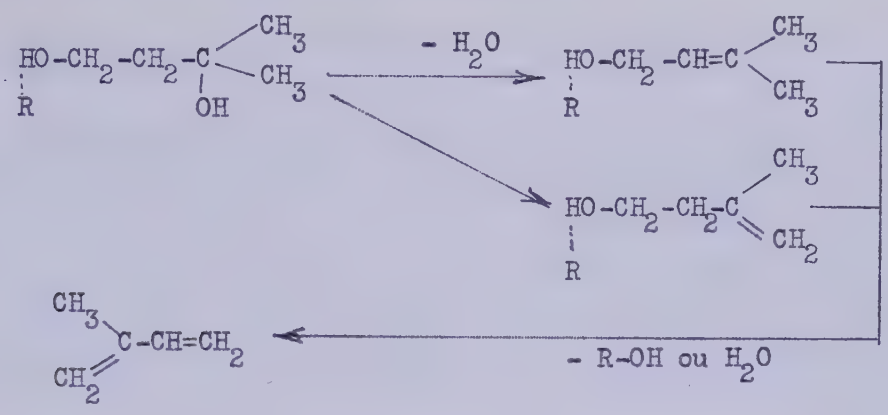
La déshydratation effectuée aux dépens d'un atome d'hydrogène du groupement $-CH_2$ voisin du carbonyle est la plus probable. En effet, DOEUVRE (104), par l'étude du spectre Ramann de l'oxyde de mésityle, a montré qu'il contenait de 5 à 20% de dérivé iso. DUPONT et MENUT (105) trouvent plus tard 20 % de l'isomère dans le mélange. Cette hétérogénéité se retrouve d'ailleurs dans les produits de réduction du mélange; ainsi, le méthyl-2-pentène-2-ol-4 contient une certaine quantité de l'isomère correspondant. Il est intéressant de remarquer que cet alcool non saturé est un dérivé allylique quelque peu semblable aux éthers que nous devons obtenir, de notre côté, par déshydratation des alcools tertiaires-éthers oxydes β . Il se déshydrate facilement, en présence de bromhydrate d'aniline, pour donner le méthyl-2-pentadiène-1,3 :



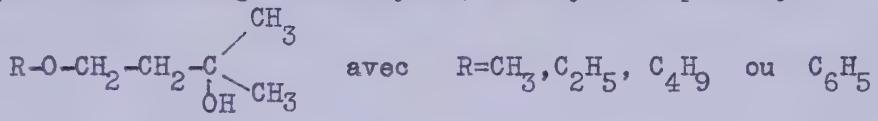
La déshydratation de nos alcools tertiaires pourrait donc nous conduire théoriquement à deux isomères :



Et si ces éthers de diols se conduisent comme les mêmes dérivés de α glycols, leur déshydratation devrait aboutir finalement à la formation de l'isoprène :



Nous avons soumis à l'action des déshydratants ou des catalyseurs de déshydratation, notre semi-éther le plus simple, le méthyl-2-méthoxy-4-butanol-2, puis ses homologues éthoxylés, butoxylé et phénoxylé :



Ces alcools éthers sont relativement stables. Ils distillent à la pression ordinaire sans perdre d'eau. Le dérivé butoxylé bout à 190° sans dommage. Nous avons donc eu recours aux catalyseurs cités plus haut. Dès que l'on chauffe nos semi-éthers à des températures de l'ordre de 100-130°, en présence de quantités très faibles de catalyseur, la déshydratation survient rapidement.

La simple élimination d'une molécule d'eau sur la molécule de ces produits devait nous conduire, en particulier, nous l'avons vu, aux éthers méthylique, éthylique ou butylique de l'alcool diméthyl-3,3-allylique, que nous citons dans la partie bibliographique et dont nous reproduisons ici les caractéristiques :

	Eb (760 mm Hg)	n_D (t°)	d_4 (t°)	références
$(CH_3)_2C=CH-CH_2-O-CH_3$	104,5-105°	1,4145 (20°)	0,8003 (20°)	(98)
	104° -105°	1,4150 (20°)	0,8001 (20°)	(99)
$(CH_3)_2C=CH-CH_2-O-C_2H_5$	120,5-121,5	//	0,8079	(101)
$(CH_3)_2C=CH-CH_2-O-C_4H_9$	165° - 167°	1,4260 (20°)	0,8047 (20°)	(98)

Ces produits nous ont servi de points de comparaison dans les essais décrits dans la partie expérimentale, le but de ces essais étant initialement de préparer les esters allyliques en question.

Les catalyseurs utilisés ont des influences diverses sur le comportement de nos produits :

-l'acide oxalique, rendu anhydre par distillation azéotropique de l'eau avec le tétrachlorure de carbone, donne des résultats peu intéressants. En opérant dans les conditions les plus favorables, par chauffage à 100° du méthyl-2-méthoxy-4-butanol-2 contenant 5 % d'acide oxalique, le résultat de l'opération est, à côté d'une substance volatile que nous avons caractérisée dans les autres essais et qui paraît être de l'isoprène, un mélange de l'alcool de départ et de l'éther non saturé correspondant. Une température plus élevée amène la formation d'une résine rouge. Le même résultat ayant été observé dans le cas de l'éther butylique, ce catalyseur a été laissé de côté.

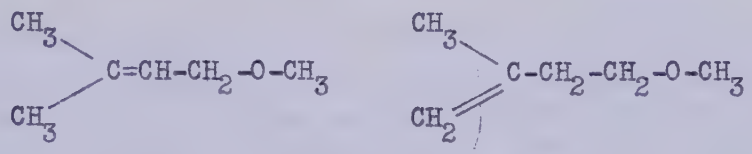
-l'acide sulfurique concentré a quelquefois été utilisé dans la littérature. Selon SENDERENS (106) ou KOHN (107), en distillant un alcool tertiaire en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique, on aboutit, avec de très bons rendements, à l'hydrocarbure non saturé. L'opération, réalisée sur le méthyl-2-éthoxy-4-butanol-2 donne, à la différence du cas précédent, un rendement de 30 % en un produit de caractéristiques peu différentes de celles de l'éther éthylique d'IPATIEFF. Le produit contient cependant une certaine quantité d'impureté aldéhydique que l'on peut éliminer par extraction au moyen d'une solution de bisulfite, ce qui diminue encore le rendement. Cet aldéhyde n'a pu être identifié, mais sa présence n'est pas anormale. En effet, IPATIEFF, lui-même, constatait une décomposition partielle de son éther par l'acide sulfurique dilué, à l'ébullition, avec formation d'un produit aldéhydique réduisant la liqueur de Tollens.

Le catalyseur paraît toutefois convenir. Nous lui préférons cependant l'iode avec lequel ont été effectués nos essais proprement dits.

-l'acide sulfurique dilué a donné un résultat moins intéressant; la littérature renferme beaucoup d'exemples d'une telle déshydratation catalytique par les ions H^+. Celle-ci paraît convenir aux alcools tertiaires et ne pas donner trop d'isomérisation ou de polymérisation. Par exemple, LINDNER (108) chauffe le diméthyl-2,3-butanol-2 en tube scellé avec son volume d'acide dilué (20 %). Il obtient la transformation quantitative en triméthyléthylène. Un essai de détermination de l'action catalytique de cet acide dilué sur le méthyl-2-méthoxy-4-butanol-2 dans les mêmes conditions nous a montré le peu d'intérêt de cette méthode en ce qui concerne la préparation d'un éther de l'alcool 3,3 diméthylallylique. En effet, les produits formés, à l'exception d'une tête volatile, distillent tous à une température supérieure à celle du produit de départ; leur masse moléculaire est également supérieure. Il ne peut s'agir ici que de produit de polymérisation de l'isoprène, substance de base qui se forme dans tous nos essais. La littérature nous fournit quelques exemples d'une telle polymérisation; ainsi, le diméthyl-vinyl-carbinol qui s'isomérise en alcool diméthyl-3,3-allylique, en présence d'agents acides, conduit, dans ce même milieu, à des produits terpénoïdes dont le rendement est fonction du pH (LEBEDEVA et SCHUKOVSKAYA (75). Par ailleurs, LAFORGUE (77), dans l'action de l'acide sulfurique dilué bouillant, sur le méthyl-2-butanediol-2,4,

obtient, à côté de plusieurs produits non saturés, de l'isoprène, du dipentène et d'autres terpènes. Il est donc vraisemblable que les produits obtenus dans notre cas soient un mélange de produits de polymérisation de l'isoprène.

L'action de cet agent acide, s'il nous montre la parenté étroite de nos produits avec l'isoprène, n'a pas été étudiée à fond, étant donné la complexité du mélange de produits non saturés à haut point d'ébullition que nous obtenons, et l'absence, dans ce mélange, de l'éther non saturé que nous désirons obtenir, le méthyl-2-méthoxy-4-butène-2 ou son isomère :



-l'iode nous a paru plus propice à une étude plus détaillée de cette déshydratation complexe des alcools tertiaires-éthers β. En effet, une trace d'iode dissoute dans l'un quelconque de ces alcools, produit l'apparition rapide, par chauffage à 100°, de vapeurs dont le condensat n'est plus homogène; il s'agit de la formation de vapeur d'eau et d'un produit non saturé facilement mis en évidence par son aptitude à capter le brome d'une solution.

Partant toujours du produit le plus simple, le méthyl-2-méthoxy-4-butanol-2, nous avons obtenu, par distillation de cet éther sur de l'iode, un liquide non miscible à l'eau, contenant de l'isoprène et un produit non saturé dont le point d'ébullition et les caractéristiques sont assez proches de ceux du méthyl-2-méthoxy-4-butène-2 préparé par NAZAROV (98). Le dosage de la double liaison et l'analyse d'un dérivé obtenu par addition d'une molécule de brome, ne laissent aucun doute quant à la nature du produit obtenu. Le rendement est de 60 % environ. Nous ne pouvons, évidemment, avoir de certitude immédiate sur l'absence de traces de méthyl-2-méthoxy-4-butène-1. Il se peut cependant que l'éther obtenu contienne une petite quantité de cet isomère, l'indice de réfraction étant légèrement inférieur à celui de NAZAROV, que nous avons pris comme comparaison.

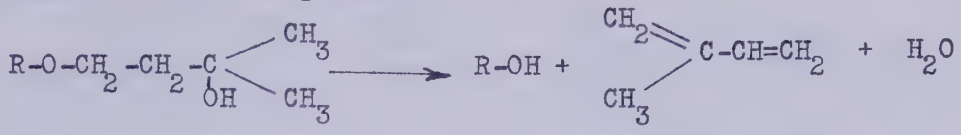
En tête de distillation, nous isolons une substance non saturée, très volatile (E_{740} = 30-40°), et possédant une odeur analogue à celle du butadiène.

Le pourcentage de cette substance volatile, faible dans ce cas, augmente lors de la déshydratation à l'iode du méthyl-2-éthoxy-butanol-2. Le produit non saturé obtenu, analogue au méthyl-2-éthoxy-4-butène-2, obtenu par IPATIEFF (101), se forme au contraire avec un rendement plus faible.

Ces deux cas indiquent déjà la facilité avec laquelle nos alcools éthers donnent en se décomposant une quantité plus ou moins grande d'hydrocarbure non saturé de bas point d'ébullition. Etant donné l'analogie des produits examinés et l'identité des fractions volatiles obtenues dans les essais précédents et le suivant, l'analyse a été faite après redistillation de l'ensemble des produits volatils des trois opérations. Cette analyse a montré l'analogie étroite entre cet hydrocarbure volatil et l'isoprène. De plus, le dérivé bromé obtenu à partir de ce produit paraît être le dibromure d'isoprène

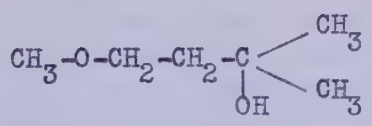
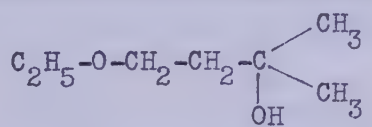
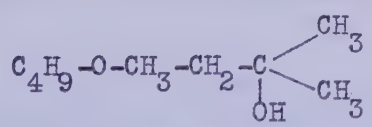
anciennement obtenu par STAUDINGER dans l'action, à froid, du brome sur l'isoprène (109).

Ce diène serait le produit extrême de la décomposition des alcools-éthers, suivant la réaction globale :

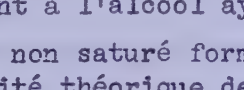


Cette décomposition, partielle dans le cas où R=CH_3 et R=C_2H_5 devient quantitative pour R= C_4H_9. En effet, le méthyl-2-butoxy-4-butanol-2, chauffé en présence d'iode, donne uniquement de l'isoprène et du butanol, facilement caractérisé par sa phényluréthane. L'eau formée dans la réaction a également été séparée. La présence de l'eau, de l'alcool butylique et de l'isoprène dans le mélange réactionnel établit de façon définitive la réaction de décomposition écrite plus haut. Un peu de produit de départ a été récupéré dans ce cas, mais cette fraction, de point d'ébullition supérieure à celui du butanol, ne présente aucun signe de non saturation. Nous n'avons donc pu isoler ici l'éther non saturé attendu.

Le tableau suivant résume les résultats expérimentaux.

éther engagé	volatils (A)	éther non saturé formé (B)
	34,11 % E=34-40°	59,04 %
	38,8 % E=40-60°	34,76 %
	80,29 % E = 33°	0

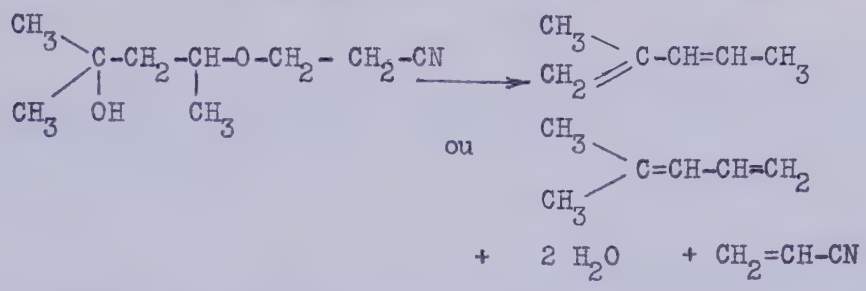
(A) Produits volatils formés, en % de la quantité théorique d'isoprène correspondant à l'alcool ayant réagi.

(B) Ether non saturé formé (), redistillé, en % de la quantité théorique de cet éther correspondant à l'alcool engagé.

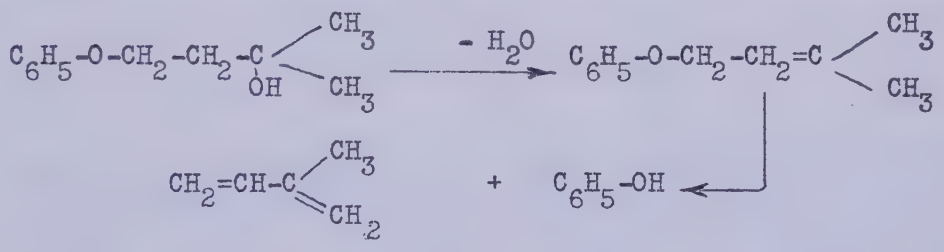
Analogie avec des produits de structure semblable :

Le comportement de ces éthers peut être rapproché de celui d'un

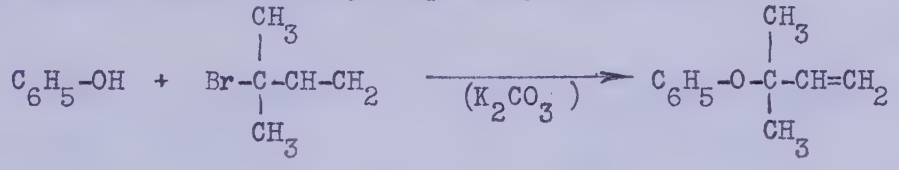
éther décrit dans la première partie, le β (méthyl-2-hydroxy-2-pentoxy-4)-propionitrile qui, nous l'avons vu, conduisait, sous l'action des déshydratants; à un hydrocarbure non saturé qui se trouve être ici le méthyl-2-pentadiène-1,3, le méthyl-2-pentadiène-2,4 ou un mélange des deux :



Un autre exemple de l'instabilité de ces éthers allyliques ββ disubstitués nous est donné par un essai de déshydratation du méthyl-2-phénoxy-4-butanol-2. Celui-ci, traité par de l'iode comme précédemment, et distillé sous pression réduite en présence de catalyseur, conduit à l'obtention de la quantité de phénol correspondant à la décomposition totale du produit de départ :



Il faut admettre que la formation de l'éther non saturé intermédiaire (a) est la réaction normale et que ce produit se décompose ensuite à la distillation en phénol et isoprène. CLAISEN, en 1921, décrit l'obtention de cet éther non saturé dans la réaction, sur le phénol, du dérivé d'addition d'une molécule d'acide bromhydrique sur l'isoprène. Le produit de cette réaction devrait être le méthyl-2-phénoxy-2-butène-3 :



(96)

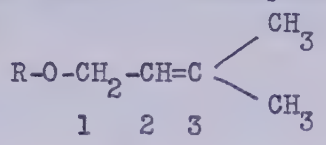
Mais les propriétés chimiques, en particulier, la réduction, qui conduit au méthyl-3-phénoxy-1-butane, lui font donner, au contraire, la structure de l'éther phénylé de l'alcool 3,3-diméthylallylique.

L'éther non saturé de CLAISEN se décompose facilement, par chauffage, en phénol et isoprène. Nous pouvons donc admettre que ce même éther s'est formé dans la déshydratation de l'alcool tertiaire correspondant et qu'il s'est ensuite décomposé.

Essai d'explication de l'instabilité des éthers non saturés obtenus :

Sauf dans le cas le plus simple, la déshydratation des mono-éthers de diols β primaires-tertiaires paraît conduire à l'hydrocarbure de base de

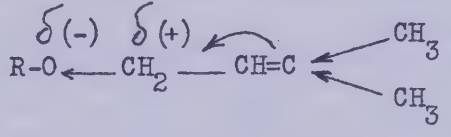
cette série. Considérons donc la formule générale des éthers non saturés que fournirait normalement la réaction de simple déshydratation :



L'ensemble de la molécule est soumis à l'effet -I (attracteur d'électrons) du substituant -OR. Cet effet tend à polariser la liaison (1) C-O dans le sens $O^{\delta(-)}$ et $C^{\delta(+)}$.

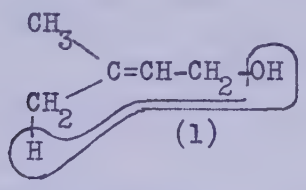
Cet effet tend également à rapprocher les électrons π de la double liaison vers le carbone 1 et, par suite, à diminuer son caractère δ +. Cette tendance est encore augmentée par la présence des deux groupes $-CH_3$ fixés sur le carbone 3.

L'ensemble de ces considérations peut être schématisé comme suit :

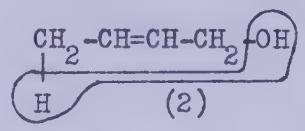


Finalement, le groupe R-O, fortement négativé, se trouve lié à un carbone à caractère faiblement δ +, et a ainsi une tendance marquée à partir à l'état d'anion; il reforme la molécule d'alcool R-OH en emportant un atome d'hydrogène de la molécule, dès que les conditions sont favorables (ici, chauffage nécessaire à la distillation en présence du catalyseur).

Le départ de la molécule d'alcool se fait probablement en utilisant un hydrogène d'un des $-CH_3$ fixés sur le carbone 3 (formule 1), à l'image du départ d'une molécule d'eau dans la déshydratation d'un alcool α éthylénique, tel que l'alcool crotylique (formule 2) :



(1)



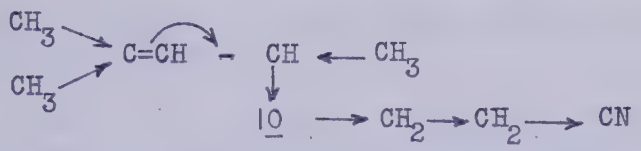
(2)

Le résultat de la déshydratation de ces alcools α éthyléniques est en effet la formation d'un hydrocarbure érythrénique. Rappelons que ces alcools possèdent un hydroxyle doué d'une mobilité toute particulière qui, pour les alcools primaires atteint déjà la mobilité d'un hydroxyle d'alcool tertiaire saturé (Traité de Chimie Organique de Grignard t.V. - p. 695).

Il semble donc d'après ces résultats, que cette mobilité particulière aux dérivés de série allylique se retrouve dans le cas des éthers d'alcools allyliques β,β disubstitués.

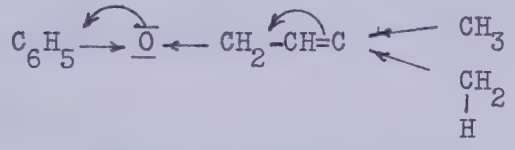
Un autre exemple, nous l'avons vu, nous est fourni par la déshydratation du β (méthyl-2-hydroxy-2-pentoxy-4-) propionitrile qui conduit à un méthylpentadiène. L'action des déshydratants sur le produit provoque l'élimi-

nation d'une molécule d'eau avec formation de l'éther non saturé dans lequel l'action des différents groupements peut être décrite comme suit :



Ici, l'action du groupement -CN en bout de chaine, si faible soit-elle étant donné l'éloignement, tend encore à augmenter l'effet -I de l'ensemble $-O-CH_2-CH_2-CN$, et, par suite, sa labilité. Celle-ci se trouve encore augmentée par le caractère secondaire du carbone portant ce groupe.

La molécule du méthyl-2-phénoxy-4-butène-2 paraît encore moins stable. Cet éther, formé par la déshydratation du méthyl-2-phénoxy-4-butanol-2, a une aptitude exceptionnelle à la décomposition du fait de la présence dans sa molécule du groupement phénoxy. En effet, la conjugaison électromère entre les électrons non liés de l'oxygène et le noyau benzénique, tend à augmenter la densité électronique de celui-ci, et, par conséquent, à réduire celle de l'oxygène. De plus, cet oxygène se trouve lié à un carbone faiblement positif (pour les mêmes raisons que plus haut). Une telle liaison est peu stable. Le groupement phénoxy n'est donc pas retenu et part facilement au chauffage, avec un hydrogène, en reformant une molécule de phénol :



L'instabilité des éthers de l'alcool 3,3-diméthylallylique et la labilité de leur groupement alcoxy- ou phénoxy- se retrouve, par exemple, dans les travaux assez récents de NAZAROV (98) sur ces éthers et leurs isomères 1,1-diméthylés. Ces deux systèmes allyliques sont en équilibre, ainsi qu'il a été dit dans la bibliographie qui précède. Le traitement de l'un ou de l'autre des deux systèmes par un catalyseur tendant à rétablir l'équilibre ne va pas sans une certaine décomposition en isoprène.

PARTIE EXPERIMENTALE :

Essais préliminaires :

- Essai de déshydratation à l'acide sulfurique concentré :

20 g. de semi-éther éthylique $(CH_3)_2= C-CH_2-CH_2-O-C_2H_5$ sont distillés rapidement en présence de 2 gouttes d'acide sulfurique. Le distillat possédant une odeur très différente de celle de l'alcool initial, se sépare en deux couches que l'on décante. La couche supérieure est séchée sur carbonate de potassium et distillée.

Produit obtenu :

a) 5 g. distillant sans pallier entre 50 et 119°.

b) 6,5 g. passant en pallier à 119-122° sous 743 mm Hg (soit 30 % environ du produit engagé).

La fraction b) est un produit odorant, non saturé. Ce produit donne un léger trouble avec un réactif à la 2,4-dinitrophénylhydrazine, réduit la liqueur de Tollens. Nous notons donc la présence d'une impureté aldéhydique existant également dans les têtes.

Après agitation du produit avec une solution concentrée de bisulfite, décantation et séchage, nous redistillons 4 g. d'un liquide non saturé possédant les caractéristiques suivantes :

$$E_{740} = 120\text{-}122°$$

$$d_4^{19} = 0,8072 \qquad n_D^{19} = 1,4105$$

Ce produit est peu différent de celui que nous obtenons plus loin en présence d'iode. L'analyse a été poursuivie dans ce dernier cas, le rendement étant légèrement meilleur et le catalyseur plus doux.

- Essai en présence d'acide sulfurique dilué :

Quantités engagées :

20 cc. de méthyl-2-méthoxy-4-butanol-2

20 cc. d'acide à 20 %

Chauffage en tube scellé à 120° pendant 8 heures.

Résultat :

La solution limpide initiale s'est rapidement divisée en deux couches dont les volumes, inégaux, ne changent plus à la fin de l'opération.

Couche inférieure aqueuse : 29-30 cc.

Couche supérieure organique : 10-11 cc. (9,5 g.)

Fractionnement de la couche organique après sèchage sur K_2CO_3 anhydre :

- sous pression ordinaire (738 mm Hg).
  à 35-40° quelques gouttes de liquide organique très mobile.
- sous pression réduite (15 mm Hg.) :
  1) 3 cc. de liquide incolore E = 55-75°
     non saturé.
     Masse moléculaire mesurée = 141.
  2) 4 cc. de liquide jaune E = 75-135°
     Non saturé.
     Masse moléculaire moyenne mesurée = 201,5

3) Quelques gouttes de liquide jaune visqueux :
E = 135-162°
Masse moyenne mesurée = 278

Ces produits ont donc, en majeure partie, un point d'ébullition et une masse moléculaire supérieure à ceux du produit initial.

D'autre part, nous avons isolé un peu d'une substance volatile analogue à celle que nous avons obtenue abondamment plus loin : l'isoprène.

Pour expliquer la perte de substance organique et le gain de volume de la couche aqueuse au cours de l'essai, nous ne pouvons qu'invoquer la formation de l'isoprène et sa polymérisation dans le milieu acide, donnant les mélanges de produits de masse élevée.

Si la coupure se fait en donnant de l'isoprène, il a dû se former par ailleurs du méthanol. Nous n'avons pas pu caractériser celui-ci dans la solution aqueuse.

Le catalyseur ne nous conduisant pas à l'éther attendu, par déshydratation normale, nous l'avons laissé de côté en nous tournant vers l'iode, qui nous conduit à un résultat plus simple et nous a permis d'éclaircir la réaction de déshydratation de nos alcools.

Les mélanges de produits obtenus ne nous intéressant pas immédiatement, nous ne les avons pas analysés plus avant.

- Essais de déshydratation à l'iode :

Mode opératoire utilisé :

L'alcool-éther est chauffé pendant une heure à reflux au bain-marie avec une quantité d'iode égale environ à 500 mg pour 20 g. de produit. Au bout de quelques minutes, des gouttelettes de deux liquides non miscibles se condensent sur le col froid du récipient.

Le mélange est ensuite distillé. Il passe deux liquides que l'on décante. La couche supérieure, la plus importante est séchée sur K_2CO_3 anhydre et fractionnée à la pression ordinaire.

Résultat obtenu :

A - A partir de l'éther méthylique $(CH_3)_2=C(OH)-CH_2-CH_2-O-CH_3$

Quantités engagées :

35 g. de l'alcool et 1 g. d'iode
Chauffage une heure à 120°
Pendant ce temps, la température d'ébullition diminue. Il y a donc formation de produit volatil.

Distillation sous 750 mm. de mercure :

a) au bain-marie à 60-70°, on distille :

4,5 g. de produit volatil E = 34-40° (1)

d_4^{21} = 0,7270 n_D^{21} = 1,4185

b) au bain d'huile de 70 à 200° :

On distille deux phases :

E = 65-80° (5,5 g. d'eau
(23 g. de produit non saturé insoluble dans l'eau
((77,6 % de la quantité théorique d'éther non
(saturé à obtenir) (produit 2)

- et, en queue, 3 g. de liquide passant à 120-170°
(alcool de départ principalement)
(produit 3)

Ce produit consomme très peu de brome.

2 g. de résidu noir.

Redistillation du produit 2 après séchage : (p = 745 mm.)

- légère tête E = 40-45° jointe à (1).
- fraction principale 16 g. E = 97-100° (produit 2a)

$n_D^{22,5}$ = 1,4078 $d_4^{22,5}$ = 0,7995

- léger résidu.

Fractionnement de 2a : tout passe entre 97 et 101° sous 745 mm.

On peut séparer deux fractions très voisines :

8 g. distillant à 97-98°5
7 g. distillant à 98,5-100° (produit 2 b)

La deuxième est celle qui se rapproche le plus du produit préparé par NAZAROV (E = 104,5-105°)

Bilan final :

eau	5,5 g.	soit 15,77 %	du poids de l'alcool engagé
têtes volatiles, en tout :	6 g.	soit 17,20 %	- d° -
fraction 97-98°5	8 g.	soit 22,-- %	- d° -
fraction 98,5-100°	7 g.	" 20,-- %	- d° -
produit de départ réc.	3 g.	" 8,56 %	- d° -
résidu indistillable	2 g.	" 5,7 %	- d° -
pertes		10,-- %	- d° -

Analyse :

(1) est joint aux fractions volatiles des opérations suivantes :

(2 b) E = 98,5-100°

n_D^{20} = 1,4092

d_4^{20} = 0,8000

Comparaison : éther de NAZAROV

E = 104,5-105°

n_D^{20} = 1,4130 d_4^{20} = 0,8001

M trouvée par cryoscopie : 96 Masse théorique : 100

Indice d'iode : 2374,3
2450 Indice théorique : 2540

(Ces indices d'iode ont été calculés d'après des dosages de la double liaison d'après Mac Illney et expriment un nombre de milligrammes d'iode par gramme de produit).

La non saturation s'accorde assez bien avec le poids moléculaire. On peut calculer, d'après l'indice d'iode, que le produit dosé possède 0,940; 0,964 double liaison par molécule.

Le produit paraît donc bien être le méthyl-2-méthoxy-4-butène-2 préparé par ailleurs par NAZAROV.

Pour confirmer ces résultats, nous avons bromé le produit à froid dans le sulfure de carbone. Le brome consommé correspond sensiblement à 2 atomes par mélocule.

Le dérivé dibromé est un liquide incolore qui rougit en quelques jours :

E_{12} = 95-100°

% Br dosé = 60,88 % Br théorique = 61,54

Conclusion : nous avons obtenu, dans cette opération, une bonne proportion de l'éther non saturé attendu. Etant donné la ressemblance de ce produit et de l'éther de NAZAROV, nous pouvons donner à cet éther la formule suivante :

$$(CH_3)_2 = C=CH-CH_2-O-CH_3$$

sans toutefois nous prononcer avec certitude sur l'absence d'un isomère non saturé dans cet éther.

B - Essai de déshydratation du méthyl-2-éthoxy-4-butanol-2

Quantités engagées :

10 g. de l'alcool
250 mG. d'iode

Résultat :

Après fractionnement du liquide non miscible à l'eau, E_{741} = 100-120°, on peut établir le bilan suivant :

eau	1,7 g.	soit 17 % du poids de l'alcool engagé.	
(1) produits volatils E = 40-60°, en tout	3 g.	soit 30 %	- d° -
(2) fraction 119-122°	3 g.	soit 30 %	- d° -
Résidu indistillable	1 g. environ	10 %	- d° -
Pertes		13 %	- d° -

Analyse :

(1) est joint aux volatils de l'opération suivante

(2) :

	Comparaison avec l'éther d'IPATIEFF :
	$C_2H_5-O-CH_2-CH=C(CH_3)_2$
E_{760} = 119-122°	E = 120,5-121°5
n_D^{19} = 1,4145	
d_4^{19} = 0,8073	d = 0,8079

R_M observée : 35,24 - calculée : 35,70

Indice d'iode trouvé : 2329 - Indice calculé : 2228

La correspondance est assez bonne. L'indice d'iode correspond à 0,975 double liaison par molécule (M=114). Un dérivé dibromé a été préparé :

% Br trouvé = 61,0 Calculé : 61,5 %.

Conclusion :

Nous avons obtenu un résultat très voisin du produit de la littérature. Nous pouvons ici également donner à ce produit la formule d'IPATIEFF sans conclure à l'absence de l'isomère, toujours possible.

Notons ici la diminution de rendement en éther non saturé, par rapport à la réaction précédente. Cette diminution, nous le verrons précisément dans le cas suivant, se poursuit quand R devient plus grand.

C - Essai de déshydratation du méthyl-2-butoxy-4-butanol-2

Quantités engagées :

50 g. de l'alcool tertiaire $C_4H_9-O-CH_2-CH_2-C(OH)(CH_3)_2$

1,5 g. d'iode.

Résultat :

Le liquide distillé se sépare en deux couches :

- couche aqueuse 3,5 g. (A)
- couche organique 33 g. (B)

Ce mélange non miscible distille lentement en deux heures à 80-100°.

-(B) est séché et fractionné sous 745 mm.
On obtient :

(1) 15 g. de liquide incolore très volatil E = 33°
1,5 g. d'intermédiaires
(2) 15 g. de liquide E = 115-117°
10 g. environ de résidu à haut point d'ébullition.

- Le fractionnement du résidu sous pression réduite conduit à la récupération de 6 g. de produit de départ.

E_{12} = 81-86° $\qquad$ n_D^{17} = 1,4185

Après ce produit de départ, distille 1 g. environ d'une huile épaisse :

E_{10} = 125-170°

Bilan :

eau	3,5 g.	soit 7 %	du poids de l'alcool engagé
produit volatil E = 33°	15 g.	soit 30 %	- d° -
intermédiaires	1,5 g.	soit 3 %	- d° -
liquide E = 115-117°	15 g.	soit 30 %	- d° -
produit de départ récupéré	6 g.	soit 12 %	- d° -
produit de queue	1 g.	soit 2 %	- d° -
pertes		16 %	- d° -

Analyse :

(1) Les fractions volatiles des différents essais sont réunies. L'ensemble est redistillé.

La majeure partie passe à 33-35°. Le résidu, de point d'ébullition supérieur, est éliminé.

Le produit, immédiatement après distillation, possède les caractéristiques suivantes :

	Comparaison avec l'isoprène
$n_D^{21,5}$ = 1,4138	n_D^{20} = 1,4211
$d_4^{21,5}$ = 0,6808	d_4^{20} = 0,6806
	E_{762} = 34,5-35°

La correspondance entre le produit obtenu et l'isoprène décrit dans la littérature est assez bonne.

Dérivé dibromé :

Le produit réagit violemment avec le brome en solution dans le sulfure de carbone. Nous opérons avec prudence, dans un bain de glace, en agitant. Le dérivé bromé obtenu distille en grande partie à 86-100° sous 12 mm., puis à 92-94° sous la même pression. C'est un liquide fortement lacrymogène, à

odeur piquante. Sa teneur en brome correspond à celle d'un dérivé dibromé analogue au "dibromure d'isoprène".

% Br trouvé = 69,3 calculé = 70,17

On sait (STAUDINGER et coll. 109) que l'isoprène bromé à froid donne le dibromure d'isoprène, produit à odeur piquante, désagréable, attaquant fortement les yeux.

Il semble bien que nous ayons obtenu le même produit. Le dérivé volatil isolé dans les opérations précédentes est donc bien de l'isoprène.

(2) E_{745} = 115-117°.

Ce produit a un point d'ébullition voisin de celui du n. butanol et s'en rapproche par son odeur. Il donne une phényluréthane fondant à 61° après recristallisation dans la ligroïne. Il s'agit manifestement de ce butanol obtenu par décomposition de l'alcool tertiaire de départ, décomposition donnant par ailleurs l'isoprène caractérisé plus haut.

D - Essai de déshydratation du méthyl-2-phénoxy-4- butanol 2

$$C_6H_5-O-CH_2-CH_2-C(OH)(CH_3)_2$$

20 g. de cet alcool sont chauffés pendant une heure à 100° en présence de 500 mg. d'iode.

La distillation sous pression réduite (15 mm) fournit uniquement 9 g. de phénol (E= 86-90°) c'est-à-dire un peu moins de la quantité de ce produit correspondant à la décomposition totale écrite ci-dessous :

$$C_6H_5-O-CH_2-CH_2-C(OH)(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5-OH + H_2O + CH_2=CH-C(CH_3)=CH_2$$

L'isoprène n'a pu être condensé sous la pression considérée.

CONCLUSION :

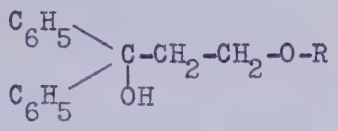
Les semi-éthers de diols primaires-tertiaires aliphatiques ont une tendance marquée à se décomposer en perdant une molécule d'eau et une molécule d'alcool, au contact des réactifs déshydratants.

Dans les cas les plus simples, des éthers méthylique et éthylique de l'alcool 3,3-diméthylallylique, les éthers non saturés attendus semblent bien pouvoir être préparés par simple déshydratation :

$$R-O-CH_2-CH=C=(CH_3)_2$$

Ces éthers sont assez proches des mêmes produits préparés dans la littérature par une voie différente. Mais ce mode de préparation de tels éthers n'est pas utilisable, étant donné les rendements faibles ou nuls en produits de pureté incertaine.

Chapitre 3 - Réactions des alcool-éthers de formule générale :



Il convenait de séparer les produits de ce type de ceux de la première catégorie. En effet, la présence de deux noyaux aromatiques leur confère un caractère particulier et les rapproche plutôt des diphényl-alcoyl-carbinols de la littérature. Ceux-ci sont généralement déshydratés par simple distillation, soit à pression ordinaire, soit sous pression réduite, ou bien par action des agents déshydratants dont les plus utilisés sont le chlorure d'acétyle, l'anhydride acétique et l'acide sulfurique concentré, dissous dans l'acide acétique pur.

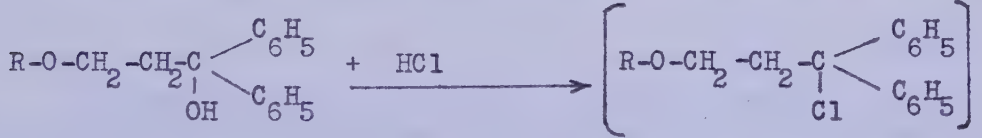
Les deux produits que nous nous sommes proposés d'examiner sont le diphényl-1,1-butoxy-3-propanol-1, le diphényl-1,1-phénoxy-3-propanol-1. Il semble que la distillation déshydrate assez largement le premier, mais que le second la subisse sans changement. Quant aux déshydratants cités ci-dessus, ils donnent lieu à des réactions de coupure ou de polymérisation.

Ainsi, l'anhydride acétique coupe le premier de ces deux éthers en formant de l'acétate de butyle (24 %). A côté de cette décomposition, la réaction principale de déshydratation sans coupure s'est faite cependant. Le produit isolé est peu différent de celui que nous obtenons dans la déshydratation de ce même carbinol.

Le chlorure d'acétyle donne une coupure semblable du dérivé phénoxylé en chlorure de diphénylallyle et acétate de phényle. La catalyse par quelques gouttes d'acide sulfurique dans l'acide acétique conduit à la formation d'un produit de poids moléculaire élevé qui paraît être le dimère de l'éther non saturé que nous ne pouvons isoler.

Les produits diphénylés non saturés que nous devrions obtenir ici doivent alors posséder la même tendance à la polymérisation que les diphénylacènes en général. Nous retrouvons la même formation de produit de poids moléculaire élevé en effectuant les essais de substitution du groupe -OH par un halogène au moyen de l'acide chlorhydrique, ainsi que nous avons pu le faire sur les produits purement aliphatiques qui précèdent.

Dans ce cas, si la substitution par le chlore se fait vraiment,



le dérivé chloré ne possède aucune stabilité. Ainsi, le diphényl-1,1-chloro-1-butoxy-3-propane que nous avons cherché à préparer dans une telle réaction, perd nettement de l'acide chlorhydrique lorsque l'on veut le purifier. La présence des deux noyaux sur le carbone portant l'atome de chlore, lui donnent donc une labilité certaine. Le dérivé phénoxylé ne conduit donc pas, finalement, à un produit chloré, mais à un produit hydrocarboné de poids moléculaire élevé.

Un tel comportement n'est pas anormal. Rappelons, en effet, que le diphényléthylène, très étudié, dimérise après traitement par divers agents acides, tels que l'acide chlorhydrique, le chlorure de zinc, le tétra-chlorure d'étain, etc..., ou par chauffage en présence d'iode.

Les catalyseurs de déshydratation et l'agent de substitution (HCl) conduisent donc ici à des résultats normaux : ils agissent, en tant qu'agents acides, sur les diphénylalcènes que nous avons tenté d'isoler.

PARTIE EXPERIMENTALE :

Essais de déshydratation du diphényl-1,1-butoxy-3-propanol

1) Distillation sous pression réduite (10 mm Hg) :

20 g. de ce carbinol sont placés dans un appareil à distiller muni d'un capillaire et d'un thermomètre. Sur le circuit de la trompe à vide, se trouve un récipient condenseur à serpentin placé dans un réfrigérant à -60° destiné à piéger les produits volatils que pourrait donner la dégradation éventuelle du produit. Nous n'y condensons que de l'eau. La décomposition, remarquée précédemment, amenant la rupture de la liaison éther, n'a pas lieu. Un liquide visqueux distille à 200-205°. Le produit est séché et redistillé. On isole :

4 g. de tête E_{10} = 195-199° (21,4 %)

10,5 g. de liquide jaune visqueux E_{10} = 199-200°.

(56 % de la quantité théorique d'éther non saturé à obtenir).

Caractéristiques :

Les deux fractions ont des caractéristiques très voisines .

Fraction principale :

$$n_D^{20} = 1,5648 \qquad d_4^{20} = 1,0025$$

L'indice d'iode trouvé 616,2 - Calculé : 954,8 (pour l'éther non saturé que nous cherchons à obtenir, le diphényl-1,1-butoxy-3-propène.)

$$C_4H_9-O-CH_2-CH=C\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

Le produit peut être, d'après l'indice d'iode un mélange de produit non saturé et de produit de départ non déshydraté. Cependant, le dosage de la double liaison par le brome est ici sujet à caution. En effet, le dérivé chloré obtenu par substitution du groupe -OH du même carbinol par un atome de chlore au moyen du gaz chlorhydrique, est instable et perd facilement une molécule d'acide chlorhydrique en donnant un produit de masse moléculaire élevée, probablement un dimère. Il n'est donc pas impossible qu'au cours même

de l'addition du brome pendant le dosage, le produit dibromé formé perd une molécule de HBr de la même façon. Dans les dosages, le brome total absorbé par la molécule se rapproche en effet de la quantité théorique, si l'on tient compte de la quantité importante d'acide bromhydrique libre dosée après les essais. Cet acide bromhydrique qui, dans la méthode de Mac Illney, représente théoriquement le brome substitué, peut donc provenir ici en grande partie, de la perte de HBr après addition. Nous verrons plus loin qu'un cas du même genre se présente lorsque nous dosons un produit connu, le chlorure de 3,3-diphénylallyle. L'écart entre les valeurs dosée et théorique est du même ordre, ainsi d'ailleurs que dans les autres dosages du même produit non saturé obtenu dans d'autres essais.

Remarquons d'ailleurs qu'au cours des redistillations, le produit non saturé ne semble plus perdre d'eau.

Distillation sous pression plus élevée : (90 mm.)

Le même liquide jaune que précédemment distille à 250-260°

$d_4^{20} = 1,0178$ $\qquad$ $n_D^{20} = 1,5690$.

Chauffage à l'anhydride acétique :

20 g. (0,070 mole) de carbinol sont dissous dans 30 cc. d'anhydride acétique et chauffés à 100° pendant 3 heures. On refroidit, coule dans l'eau, traite par un excès de carbonate, extrait à l'éther, sèche et distille :

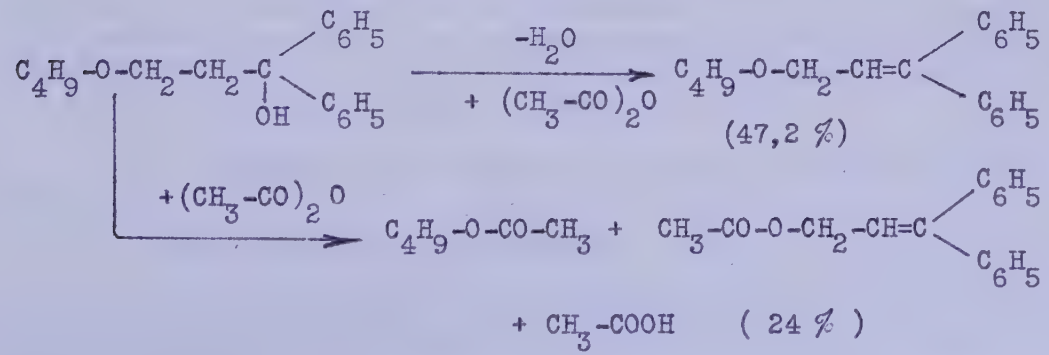
sous 739 mm. : 2 g. d'acétate de butyle (0,0172 mole)
E = 123-124°, d'odeur caractéristique.

sous 10 mm. : principalement 8 g. de liquide jaune visqueux, non saturé
E = 200-202°.
(Rendement 42,7 %).

Ce produit est assez voisin des précédents :

$n_D^{15} = 1,5692$ $\qquad$ $d_4^{21,5} = 1,0340$

Ici, la déshydratation s'est accompagnée d'une dégradation où l'anhydride acétique participe effectivement :



L'acétate de diphénylallyle, qui doit normalement se former à côté de l'acétate de butyle, n'a pu être isolé.

Les fractions de point d'ébullition voisin E_{10} = 195-200° sont assez peu différentes l'une de l'autre. Nous les réunissons et redistillons après séchage prolongé. Nous séparons, sous 10 mm., deux fractions de poids total 20 g.

(1) E = 195-198° poids 8 g.

$n_D^{20,7}$ = 1,5738 $d_4^{20,7}$ = 1,020

Indice d'iode mesuré : 710.

(2) E = 198-200°5 poids 12 g.

$n_D^{20,7}$ = 1,5675 $d_4^{20,7}$ = 1,0083

Indice d'iode mesuré : 784.

L'indice d'iode de $C_4H_9-O-CH_2-CH=C(C_6H_5)_2$ est théoriquement 954.

Ces deux fractions peuvent donc être cet éther non saturé ou un mélange de celui-ci et du carbinol de départ. Seul un dosage de double liaison par hydrogénation aurait pu nous renseigner de façon certaine. Ne possédant pas le catalyseur nécessaire, nous n'avons pas pu le réaliser.

Action de l'acide chlorhydrique sec sur le diphényl-1,1-butoxy-3-propanol-1 :

a) -en présence de chlorure de zinc anhydre :

Une solution de 10 g. de carbinol dans 20 cc. de benzène sec est placée au contact de 3 g. de $ZnCl_2$ dans un ballon à trois tubulures muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant ascendant et d'un tube d'arrivée de gaz par lequel on fait barboter dans la solution un courant de gaz chlorhydrique sec. Le milieu prend instantanément une coloration bleue de plus en plus foncée, puis verte. La température monte spontanément à 70° en quelques minutes, puis diminue. Après une heure de barbotage, on ajoute 20 cc. d'eau, agite, décante, neutralise la solution benzénique au carbonate, lave à l'eau, sèche sur K_2CO_3 ANHYDRE et évapore le benzène.

Il reste une masse pâteuse, jaunâtre, indistillable, qui durcit peu à peu.

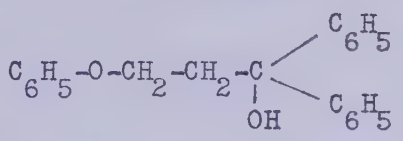
Masse mesurée dans le benzène : 495.

Le produit n'a qu'une très faible teneur en chlore. La masse mesurée rapproche plutôt ce produit du dimère de l'éther non saturé dérivant de l'alcool engagé.

b)-en présence de sulfate de sodium anhydre :

La réaction se déroule ici de façon analogue, mais nous ne remarquons aucun changement de coloration. Après traitement de la solution comme ci-dessus et évaporation du solvant sous pression réduite, il reste un liquide jaune visqueux, jaunâtre qui ne cristallise pas. Au repos, le produit perd visiblement de l'acide chlorhydrique. Un essai de distillation nous montre que, vers 120° à pression ordinaire, une décomposition survient, avec dégagement d'acide chlorhydrique. Il reste une masse boursouflée, soluble seulement dans le benzène et en tout point semblable à celle que nous obtenons directement dans l'essai précédent.

Essai de déshydratation du diphényl-1,1-phénoxy-3-propanol



1) Distillation sous pression réduite :

Le produit passe intact à 240-245° sous 10 mm.

Le point de fusion est identique avant et après distillation (117°).

2) Action du chlorure d'acétyle :

10 g. de carbinol sont chauffés dans 40 g. de chlorure d'acétyle pendant deux heures à 55-60°. La solution est refroidie, coulée sur glace. Les gouttelettes brunes, huileuses, qui se trouvent alors en suspension dans l'eau, sont extraites à l'éther. L'extrait est neutralisé au carbonate, lavé à l'eau et séché sur chlorure de calcium. Après départ de l'éther, le fractionnement permet de séparer deux fractions bien distinctes (sous 10 mmHg).

a - à 80°, 2 g. de liquide saturé à caractère d'ester

d_4^{18} = 1,0790. Il s'agit de l'acétate de phényle.

Indice de saponification trouvé : 406,8
" " théorique : 411,7

Littérature : E = 196° d_{15}^{15} = 1,0809

b - à 179-180° : 5,5 g. de liquide non saturé, contenant du chlore.

Analyse de ce produit b :

- Masse moléculaire trouvée : 206 (cryoscopie dans le benzène)
- Teneur en chlore totale (trouvée à la bombe de Parr) : 15,06 %.
- Indice de saponification (chlore labile) :
  Le produit consomme 255 mg. de potasse par gramme.

Cet indice correspond à une teneur en chlore labile de 16,1 %.

Donc, pratiquement, la totalité du chlore est labile.

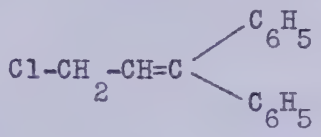
- Dosage de la double liaison au brome :

Trouvé : 0,74 - 0,78 double liaison par molécule.

(Pour M = 22).

Nous nous baserons cependant assez peu sur ce dosage sur lequel, comme nous le disions précédemment, il subsiste un doute sérieux.

Les dosages de chlore permettent de conclure que le produit est un dérivé halogéné non saturé d'une masse voisine de 210. Ce ne peut être que le chlorure de diphényle-3,3-allyle :



$C_{15}H_{13}Cl$

Teneur en chlore : 15,5 % (chlore labile).

- Caractéristiques physiques mesurées :

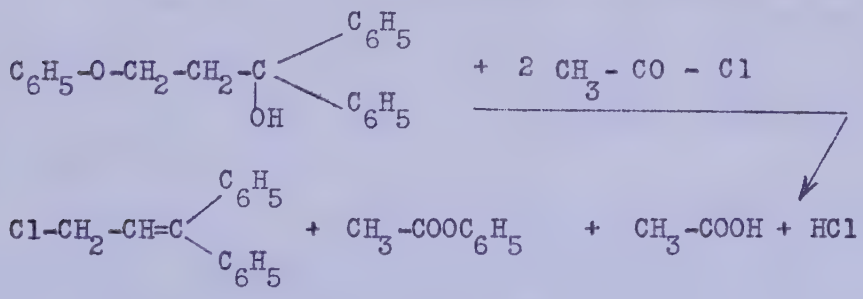
$$d_4^{22} = 1,1166 \qquad n_D^{22} = 1,6108$$

R_M observée = 71,058 - Calculée = 68,66.

La valeur de R_M fait avec la valeur théorique un écart normal dû à l'exaltation de la réfraction moléculaire. L'écart de 2,5 n'est pas étonnant pour une molécule comportant un carbone doublement lié porteur de deux noyaux benzéniques.

En effet, N'GUYEN TINH et H. MARTIN (110) trouvent, en 1950, une réfraction moléculaire de 71,2 pour le même chlorure de diphénylallyle.

La réaction du diphényl-1,1-phénoxy-3-propanol-1 s'écrit alors :

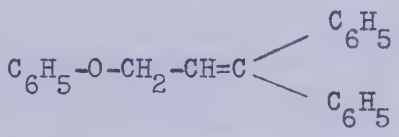


Cette réaction est à rapprocher de la décomposition partielle du diphényl-1,1-butoxy-3-propanol en présence d'anhydride acétique, conduisant à l'acétate de butyle.

3) Action de l'acide sulfurique concentré :

10 g. de carbinol sont placés en solution dans 100 cc. d'acide acétique pur. Après addition de 10 gouttes d'acide sulfurique, cette solution est chauffée pendant trois heures au bain-marie. Une coloration rouge se développe. La dilution à l'eau fait précipiter un produit collant, pâteux que l'on rassemble par extraction au benzène. L'extrait est neutralisé, lavé à l'eau et séché. Après départ du solvant, il reste une masse rouge, opaque, indistillable, impossible à recristalliser et dont la masse moléculaire mesurée par cryoscopie dans le benzène est de 543,6.

Cette masse est de beaucoup supérieure à celle du produit non saturé attendu :



La masse mesurée se rapproche plutôt de celle d'un dimère de celui-ci (530).

Remarque :

La réaction de l'acide chlorhydrique gazeux sur la solution de ce carbinol dans le benzène conduit à un résultat identique. Il se forme un produit résineux rouge, semblable au précédent, et dont la teneur en chlore est très faible.

Conclusion à cette troisième partie :

Les différents alcools éthers préparés ici ne conduisent pas, au moyen des déshydratants utilisés, aux éthers non saturés attendus. Les réactions observées sont, la plupart du temps, des réactions de coupure de la liaison éther, soit par chauffage en présence d'agents divers (acides, iode pour les dérivés aliphatiques), soit par décomposition sous l'effet des réactifs acétylants dans le cas des dérivés diphénylés.

Néanmoins, si ces différentes coupures sont quelque peu décevantes sur le plan de la synthèse, elles sont assez concluantes en ce qui concerne la structure de nos alcools-tertiaires-éthers oxydes β ,difficiles à démontrer autrement. En effet, si les diméthyl-alcoyl-carbinols se décomposent avec formation d'eau, d'alcool et d'isoprène, il ne peut s'agir effectivement que de tels carbinols.

De même, le produit de réaction du bromure de phénylmagnésium et d'un alcoxy- ou d'un aryloxy-propionate d'alcoyle, se décompose sous l'action d'un réactif acétylant en acétate de phényle ou d'alcoyle et halogénure ou acétate de diphénylallyle, comme nous l'avons vu plus haut. Cette réaction de coupure est également une preuve de structure des diphénylcarbinols obtenus dans les réactions magnésiennes.

R E S U M E :

Ce travail apporte quelques compléments à la méthode de cyanoéthylation des alcools et phénols.

La première partie ajoute à la gamme des cyanoéthyl-éthers actuellement connus, les produits d'addition, sur le nitrile acrylique, de l'alcool propargylique, du méthyl-2-pentanol-4, du triméthyl-3,3,5-cyclohexanol, et du butène-diol-1,4. Les additions se font avec de bons rendements et les éthers sont facilement purifiables.

Nous avons ensuite appliqué à nos éthers-nitriles la plupart des transformations usuelles des nitriles.

- L'hydrolyse par un acide fort concentré conduit rapidement à l'acide β alcoxy-propionique attendu, lequel peut être estérifié de façon courante. Les chlorures d'acides sont facilement isolables et, fraichement préparés, conduisent aux amides correspondantes qui diffèrent assez des amides des acides gras normaux. En effet, la présence, dans la molécule de ces amides, du groupe alcoxy fixé par la cyanoéthylation, leur donne un point de fusion remarquablement bas.

- L'alcoolyse des nitriles, opération assez peu pratiquée dans ce domaine, nous a également donné de bons résultats dans la préparation des β alcoxy-propionates d'alcoyle.

- Nous avions pensé obtenir les β alcoxy-propylamines correspondant à ces mêmes cyanoéthyléthers en réduisant ceux-ci par les méthodes usuelles à l'hydrogène naissant, mais aucune de celles-ci ne convient. Par contre, la réduction à l'hydrogène moléculaire en présence de nickel de Raney nous a donné d'excellents rendements en amine primaire, laquelle, par traitement à l'acide nitreux, conduit au β alcoxy-propanol correspondant.

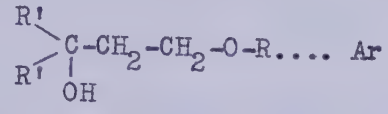
Nous avons, à ce propos, expérimenté sur les chlorures d'acide un mode de réduction qui ne semble pas avoir été employé dans ce domaine, procédé qui utilise l'hydrure double de lithium et d'aluminium. Ce réducteur permet l'obtention des mêmes β alcoxy-propanols déjà obtenus à partir des β alcoxy-propylamines. Le rendement en alcool est cependant moins bon.

Les aryloxy-propionitriles obtenus dans la deuxième partie ont été préparés avec des rendements convenables également. Nous employons de préférence, dans ce cas, la catalyse par le Triton B. Une série de produits nouveaux ont été préparés ici, tels que les cyanoéthyléthers de cinq xylénols, les acides β (xylyloxy)-propioniques correspondants et des dérivés bromés de ces derniers.

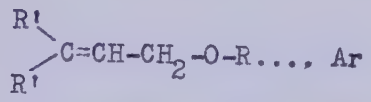
Nous avons constaté, à cette occasion, la non réactivité des phénols subsistués par des restes électronégatifs, mais nous y apportons une restriction. En effet, contrairement à ce que l'on pense généralement, seuls les ortho- et para-nitrophénols sont dépourvus de réactivité. Leur isomère méta s'additionne avec un rendement non négligeable. La même remarque n'a cependant pas pu être faite dans le cas des hydroxy-benzaldéhydes.

Enfin, la troisième partie est un exposé d'une utilisation nouvelle de la méthode de cyanoéthylation. Les cyanoéthyléthers, par alcoolyse, conduisent aux alcoxy-propionates d'alcoyle; puis, ceux-ci, par action de divers magnésiens permettent d'accéder à une série de mono-éthers de diols β primaires tertiaires très peu étudiés jusqu'ici. Ce procédé nous a permis de préparer quelques-uns de ces éthers parmi les plus simples, et de préciser leur comportement en présence de divers réactifs. Ainsi, sans revenir sur les détails, l'acide chlorhydrique permet de substituer le groupe -OH par le chlore, dans le cas des éthers aliphatiques. Cette substitution n'est pas possible dans le cas des alcools obtenus par action du bromure de phénylmagnésium sur un ester.

A partir des éthers de formule générale :



nous espérions de plus, pouvoir accéder à une série d'éthers allyliques de formule :



Les produits de cette série sont peu connus et sont généralement préparés par des méthodes délicates; les rendements sont peu intéressants. Mais nous n'avons pu, lors de nos essais de déshydratation, que constater la décomposition de nos éthers. La décomposition dépasse largement le stade de la simple déshydratation. Aussi, n'avons nous pu préparer que dans les deux cas les plus simples, les éthers non saturés attendus, avec de petits rendements. La méthode n'est donc pas utilisable en vue de la préparation générale de ces éthers non saturés.

Nous pouvons rapprocher les résultats obtenus de divers cas analogues rapportés dans la littérature.

La liaison éther des dérivés alcoxy-propioniques saturés est assez stable, du moins en milieu acide, ainsi que nous l'avons vu au chapitre 2 de la première partie. Cependant, dès que ladite fonction éther est fixée sur un carbone voisin d'une double liaison, elle a une labilité considérable. C'est ainsi que, lorsque nous avons voulu appliquer les transformations chimiques des nitriles de la première partie au produit de monocyanoéthylation du méthyl-2-pentanediol 2,4, le β (méthyl-2-hydroxy-2-pentoxy-4) propionitrile, produit qui se déshydrate facilement, en présence d'agents acides notamment, ces transformations ne peuvent être réalisées. Nous assistons toujours à une rupture de la liaison éther. Cette rupture doit être attribuée à la structure d'éther allylique $\beta\,\beta$ disubstitué du produit de déshydratation qui se forme dans tous les cas. Le même remarque a été faite dans tous nos essais. Ce comportement n'est, en somme, qu'un cas particulier de réaction des systèmes allyliques.

B I B L I O G R A P H I E

1 - H. A. BRUSON
"Organic Reactions" (1949) Vol. 5 Chap. 2

2 - I. G. FARBENIND., A.G. Brevet Français 796.001 (1936)
(C.A. (1936) - 30 - 5590)

3 - - d° - B.F. 830-863 (1938)
(C.A. (1939) - 33 - 1838)

4 - Am. CYANAMID CO, Brit. Pat. 544.421 (1941)
(C.A. (1942) - 36 - 6548)

5 - H. A. BRUSON, U. S. Pat. 2.280-790 (1941)
(C.A. (1942) - 36 - 5588)

6 - - d° - U.S. Pat. 2.280-791 (1941)
(C.A. (1942) - 36 - 5589)

7 - - d° - U.S. Pat. 2.280-792 (1941)
(C.A. (1942) - 36 - 5589)

8 - L. H. BOCK et A.L. HOUCK, U.S. Pat. 2.316-128 (1942)
(C.A. (1943) - 37 - 5812)

9 - H.A. BRUSON et A. RIENER
J. Am. Chem. Soc. (1943) 65 - 23

10 - C.F. KOELSCH
J. Am. Chem. Soc. (1943) 65 - 437

11 - M. TREPPENHAUER, R. KONIG et R. SCHROTER
D.R.P. 734.221 (1943)
(C.A. (1944) - 38 - 2966)

12 - M. TREPPENHAUER, T. KONIG et W. BOCK
D.R.P. 738.399 (1943)
(C.A. (1944) - 38 - 3990)

13 - V.L. HANSLEY, U.S. Pat. 2.333-782 (1943)
(C.A. (1944) - 38 - 2349)

14 - A.M. CLIFFORD et J.G. LICHTY, Can. Pat. 415.525 (1943)
(C.A. (1944) - 38 - 979)

15 - L.H. BOCK et A.L. HOUCK
U.S. Pat. 2.332-048 - 2.332-049 (1943)
(C.A. (1944) - 38 - 1640)
et U.S. Pat. 2.349-797 (1944)
(C.A. (1945) - 39 - 1291)

16 - R.C. HOUTZ, U.S. Pat. 2.341-553 (1944)
(C.A. (1944) - 38 - 4347)

17 - H.A. BRUSON, U.S. Pat. 2.326-721 (1943)
(C.A. (1944) - 38 - 606)

18 - R.C. HOUTZ, U.S. Pat. 2.375-847 (1944)
(C.A. (1945) - 39 - 4486)

19 - H. HOPFF, D.R.P. 743-224 (1944)
(C.A. (1945) - 39 - 2766)

20 - W.P. UTERMOHLEN
J. Am. Chem. Soc. (1945) - 67 - 1505

21 - J.H. Mac GREGOR et C. PUGH,
J. Chem. Soc. (1945) - 535

22 - H.A. BRUSON, U.S. Pat. 2.401-607 (1946)
(C.A. (1946) - 40 - 5450)

23 - E.L. CARPENTER, U.S. Pat. 2.404-164 (1946)
(C.A. (1946) - 40 - 7232)

24 - E.J. SCHWOEGLER, U.S. Pat. 2.403-686 (1946)
(C.A. (1946) - 40 - 6499)

25 - R.V. CHRISTIAN, H.D. BROWN et R.M. HIXON
J. Am. Chem. Soc. (1947) - 69 - 1961

26 - C.D. HURD et L.L. GERSHBEIN
J. Am. Chem. Soc. (1947) - 69 - 2328

27 - J.P. HOLLIHAN et S.A. MOSS
J. Ind. Eng. Chem. (1947)- 39 - 929

28 - B.C. SAUNDERS, Nature (1947) - 160 - 179

29 - Am. CYANAMID Co
"The Chemistry of Acrylonitrile" New-York - Janvier 1951

30 - F.J. BUCKLE et B.C. SAUNDERS
J. Chem. Soc. 1949 - 2774

31 - C.J. SCHMIDDLE et R.C. MANSFIELD
J. Ind. Eng. Chem. (1952) - 44 - 1388

32 - M. ASTLE et M.W. ETHERINGTON
J. Ind. Eng. Chem. (1952) - 44 - 2871

33 - I.N. NAZAROV et G.A. SCHVEKHGEIMER
Zuhr. Obschei. Khim (1954) - 24 - 157
(C.A. (1955) - 49 - 3003)

34 - E.A. POZHIL'TSOVA et B.A. ARBUSOV
Doklad. Akad. Nauk. URSS (1953) 91 - 269
(C.A. (1954) - 48 - 8728)

35 - ARMOUR et Co, Brit. Pat. 684-493 (1952)
(C.A. (1954) - 48 - 2767)

36 - I.N. NAZAROV, G.A. SCHVEKHGEIMER et V.A. ROUDENKO
J. Chim. Gen. (URSS) (1954) - 24 - 329
(C.A. (1955) - 49 - 4514)

37 - I.N. NAZAROV et G.A. SCHVEKHGEIMER (Moscou)
Zhur. Obschei. Khim. (1954) - 24 - 163
(C.A. (1955) - 49 - 3034)

38 - C.E. REHBERG, U.S. Pat. 2.554-660 (1951)
(C.A. (1952) - 46 - 1583)

39 - C.E. REHBERG et M. DIXON
J. Am. Chem. Soc. (1952) - 74 - 1095)

40 - J.H. Mac GREGOR, Brit. Pat. 636-020 (1950)

41 - SOMERS, Brit. Rayon Silk J. (1950) - 26- N° 312-62-94
(C.A. (1951) - 45 - 358)

42 - J.H. Mac GREGOR et C. PUGH
J. Soc. Dy. Color. (1951) - 67 - 66 - 73
(C.A. (1951) - 45 - 4047)

43 - Mêmes auteurs, XIth Int. Congr. Pure et Appl. Chem. (London)
1947) - 5 - 123 - Paru en 1953
(C.A. (1953) - 47 - 9004)

44 - P. BIEBER - Thèses Strasbourg (27-4-1953)
Etude sur la série méthacrylique

45 - W.D. LANGLEY et R. ADAMS
J. Am. Chem. Soc. (1922) 44-2326

46 - I.G. FARBENIND, A.G. Brevet Français 833-734 (1938)
(Zentr. Blatt (1939) I. 1452)

47 - UFER, D.R.P. 670-357 (1938)
(C.A. (1939) - 33 - 2907)

48 - A.H. COOK et K.J. REED
J. Chem. Soc. 1945 - 920

49 - A.F. HARDMANN, U.S. Pat. 2.421-837 (1947)
(C.A. (1947) - 41 - 5901)

50 - A.F. HARDMANN,
J. Am. Chem. Soc. (1948) 70 - 2119

51 - G.B. BACHMANN et H.A. LEVINE
J. Am. Chem. Soc. (1947) - 69 - 2341

52 - Mêmes auteurs
J. Am. Chem. Soc. (1948) - 70 - 599

53 - C. PHILIPP, Ber. (1992) - 25 - 3247

54 - NORMANT et CUVIGNY, Annales de Chimie (1956) 1 - 519

55 - M. GRARD, Annales de Chimie (1930) - 14 - 336

56 - H.A. BRUSON, U.S. Pat. 2.372-808 (1945)
(C.A. (1945) - 39 - 4624)

57 - B. SOUTHER, U.S. Pat. 2.386-363 (1945)
(C.A. (1946) - 40 - 3528)

58 - J.N. RAKSHITT
J. Am. Chem. Soc. (1913) 35 - 444

59 - C.M. SUTTER et E.W. MOFFETT
J. Am. Chem. Soc. (1934) 56 - 487

60 - A.E. FINHOLT, H.I. SCHLESINGER et A. BOND
J. Am. Chem. Soc. (1947) 69 - 1199

61 - L.H. AMUNDSEN et L.S. NELSON
J. Am. Chem. Soc. (1951) 73 - 242

62 - R.F. NYSTROM et W.G. BROWN
J. Am. Chem. Soc. (1947) 69 - 1197

63 - F. KROLLPFEIFFER et H. SCHULTZE
Ber. (1924) 57 - 207

64 - S.G. POWELL et N.G. JOHNSON
J. Am. Chem. Soc. (1924) 46 - 2861

65 - T.L. GRESHAM, J.E. JANSEN et Collab.
J. Am. Chem. Soc. (1949) 71 - 661

66 - R.E. LESLIE et H.R. HENZE
J. Am. Chem. Soc. (1949) 71 - 3480

67 - W. KRESTINSKI, Ber. (1922) 55 - 2760

68 - BAYER er Co, D.R.P. 282-817 (1912)
(Zentr. Bl. 1915 - 1 - 772)
(Frdl. 12 - 566)

69 - C.E. REHBERG, M.B. DIXON et C.H. FISHER,
J. Am. Chem. Soc. (1946) - 68.544 et (1950) - 72.2205

70 - E.M. PADFIELD et M.L. TOMLINSON
J. Chem. Soc. 1950 - 2272

71 - P.F. WILEY
J. Am. Chem. Soc. (1948) 73 - 4205

72 - A. GUYOT, Thèses présentées à Lyon le 12/1/57

73 - J. KONDAKOW, Ber. (1893) 26 (R) 96

74 - Wl. IPATIEFF, J. Prakt. Chem. (1896) (2) 53 - 151

75 - A.I. LEBEDEVA et L.L. SCHUKOVSKAYA (Leningrad)
Zhur. Obschei. Khim. (1951) - 21 - 1132
et J. Chim. Gen. Russe (1951) - 21 - 1235
(C.A. (1952) 46 - 1958 et 7514)

76 - I. OSTROMYSLENSKI, Zentral Blatt, (1916) - 1 - 1133

77 - A. LAFORGUE, C.R. de l'Académie des Sciences (1948) 227 - 352

78 - F. SMIRNOFF, J. de Chim. Phys. Russe 36 - 1184
(Zentr. Bl. (1915) 1 - 344

79 - S. LIPPINCOTT (Standard Oil)
U.S. Pat. 2 - 476 - 053 (1949)
(C.A. (1949) 43 - 7952)

80 - M. N. SCHUKINA et I.A. RUBTSOV
Zhur. Obschei. Khim. (1948) - 18 - 1645
(C.A. (1949) 43 - 2570)

81 - A.E. FAVORSKII et M.N. SCHUKINA (Moscou)
J. Chim. Gen. (URSS) (1945) - 15 - 394
(C.A. (1946) 40 - 4657

82 - K. HOPFF et W. RAPP,
U.S. Pat. 2 - 448 - 979 (1948)
(C.A. (1949) 43 - 673)

83 - G. BEHAL et M. SOMMELET
Bull. Soc. Chim. (1904) - 300

84 - D. BARDAN
Bull. Soc. Chim. (1931) 49 - 1426

85 - G. DARZENS et A. LEVY
Comptes-Rendus (1933) 196 - 184

86 - A. COURTOT
Bull. Soc. Chim. (1906) 35 - 660

87 - J. DOEUVRE et R. DESMULE
Bull. Soc. Chim. (1936)(5) 3 - 196-206

88 - I.N. NAZAROV, I.N. AZERBAEV et V.N. RAKCHEEVA
Bull. Acad. Sci. URSS Class. Sci. Chim. 1946 - 419
(C.A. (1948) 42 - 7730)

89 - A.I. LEBEDEVA et F.L. ALMASHI (Leningrad)
Doklady. Akad. Nauk. URSS (1952) 86 - 75
et Zhur. OBSCHEI. Khim. (1952) 23 - 994
(C.A. (1953) 47 - 6338 et (1954) 48 - 816

90 - R.E. MILLER et F.F. NORD
J. Org. Chem. (1951) 16 - 728
(C.A. (1952) 46 - 1509

91 - W.G. YOUNG et I.D. WEBB
J. Am. Chem. Soc. (1951) 73 - 780

92 - W. OROSCHNIK et R.A. MALLORY
J. Am. Chem. Soc. (1950) 72 - 4608

93 - I.N. NAZAROV, V.N. RAKCHEEVA et L.L. SHMONINA
Zhur. Obschei. Khim. (1952) 22 - 611
(C.A. (1953) 47 - 5369

94 - F.D. JONES, U.S. Pat. 2.437-258 (1948)
(C.A. (1948) 42 - 3902)

95 - B.A.S.F., D.R.P. 268-101 (1913)
(Zentr. Bl. (1914) 1 - 308)

96 - L. CLAISSEN
J. Prakt. Chem. (1922) 105 - 67 - 80

97 - J. SUPNIEVSKI
Rocznicki Chem. 7 - 180
(Zentr. Bl. (1928) 11 - 2076)

98 - I.N. NAZAROV, I.N. AZERBAEV et V.N. RAKCHEEVA
Zhur. Obschei. Khim. (1948) 18 - 407
(C. A. (1949) 43 - 114)

99 - A.J. ULTEE, Rec. Trav. Chim. (1949) 68 - 352
(C.A. (1949) 43 - 6970)

100 - C. MOUREU et G. BARRETT
Bull. Soc. Chim. (1921) 29 - 998

101 - Wl. IPATIEFF
J. Prakt. Chem. (1899) 59 - 523

102 - R. LOCQUIN et WOUSENG SUNG
Comptes-Rendus (1922) 174 - 1712
(Zentr. Bl. (1924) 1 - 1368)

103 - H. HIBBERT
J. Am. Chem. Soc. (1915) 37 - 1748

104 - J. DOEUVRE
Bull. Soc. Chim. (1926) 39 - 1594

105 - M.G. DUPONT et M.L. MENUT
Bull. Soc. Chim. (1939) 6 - 1215

106 - J.B. SENDERENS, C. R. (1912) 154 - 778

107 - M. KOHN, Monats. (1913) 34 - 479

108 - J. LINDNER, Monats. (1911) 32 - 419

109 - H. STAUDINGER
Helv. Chim. Acta 5 - 765

110 - NGUYEN TINH et H. MARTIN
C.R. (1950) 230 - 1161

111 - M. PESEZ et P. POIRIER
Méthodes et Réactions de l'analyse Organique
Volume 1, page 174.

112 - H. GAULT et C. LUMBROSO
C.R. (1956) 243 - 1330

113 - C. WEITZMANN et E. BERGMANN
J. Chem. Soc. 1936 - 401

114 - DENIGES, C.R. (1898) 126 - 1043 - 1277
(Cité par H. MEYER, Analyse und Kunstitutionsermittlung organische Verbindungen, p. 471).

115 - H. MEYER - d° - p. 299)

- TABLE des MATIERES -

Pages

Introduction 1

Première Partie : β alcoxy-propionitriles et dérivés 4

- Chapitre I : Préparation des cyanoéthyléthers 4

. Bibliographie de l'addition des alcools 4
. Partie théorique : généralités sur les alcools 7
. Partie expérimentale 10

- Chapitre 2 : Transformations des éthers obtenus

. Tableau résumé des produits préparés 18
. Bibliographie 19
. Partie théorique - hydrolyse des nitriles 20
- alcoolyse 21
- chlorures d'acides et esters 21
- réduction des chlorures 22
- réduction des nitriles 22
. Partie expérimentale : 25
- étude du β propynyloxypropionitrile 25
- étude du β (méthyl-2-pentoxy (4) propionitrile 30
- étude du β (triméthyl-3,3,5-cyclohexyloxy)propionitrile 36
- étude du β (méthyl-2-hydroxy-2-pentoxy-4) propionitrile 41
- di (β cyanoéthoxy) 1,4-butène 48

Deuxième Partie : β aryloxy-propionitriles et dérivés

- Chapitre I : Cyanoéthylation des phénols 50

. Bibliographie 50
. Partie théorique 51
. Partie expérimentale 54
- procédés généraux d'addition des phénols 54
- addition des crésols 55
- addition des xylénols 57
- nitrophénols, hydroxybenzaldéhydes 60
- aminophénols 62

- Chapitre 2 : Acides β aryloxy-propioniques 65

. Partie théorique 65
. Partie expérimentale. Procédé général d'hydrolyse 67
. Tableau des acides préparés 68

- Chapitre 3 : Dérivés bromés des acides β (diméthyl-phénoxy) - propioniques 70

. Méthodes de mono et dibromuration 71
. Produits préparés 72

Pages

Troisième Partie : Alcools tertiaires-éthers β .

- Chapitre I : Préparation des alcools-éthers de formule :
$R_2=C(OH)-CH_2-CH_2-O-R'$ 73

. A) . Bibliographie 75
. B) . Partie théorique 75
Liste des produits préparés 76
. C) . Partie expérimentale :
- cyanoéthylation 79
- β alcoxy-propionates d'alcoyle 80
- action des magnésiens sur les esters 81
. Essais de préparation de dérivés des alcools tertiaires 90

- Chapitre 2 : Propriétés chimiques des alcools-éthers de série aliphatique

- action de l'acide chlorhydrique 93

- déshydratation
. Bibliographie 94
. Partie théorique 98
. Partie expérimentale 106

- Chapitre 3 : Propriétés chimiques des alcools-éthers de série aromatique, de formule :
$(Ar)_2=C(OH)-CH_2-CH_2-O-R'...Ar'$ 116

- Partie expérimentale 117

Résumé 122

Bibliographie 124

- - - - - - - - -

- D E U X I E M E T H E S E -

Propositions données par la Faculté

BIBLIOGRAPHIE sur QUELQUES ANTICOAGULANTS du SANG

(Dicoumarol, Héparine, Hirudine, etc....)

Vu et Approuvé

Besançon, le 18 Mai 1957

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Besançon :

F. CHATELET

Vu et permis d'imprimer

Besançon, le 20 Mai 1957

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université

G. RICHARD